

LAPORAN TAHUNAN HIBAH FUNDAMENTAL



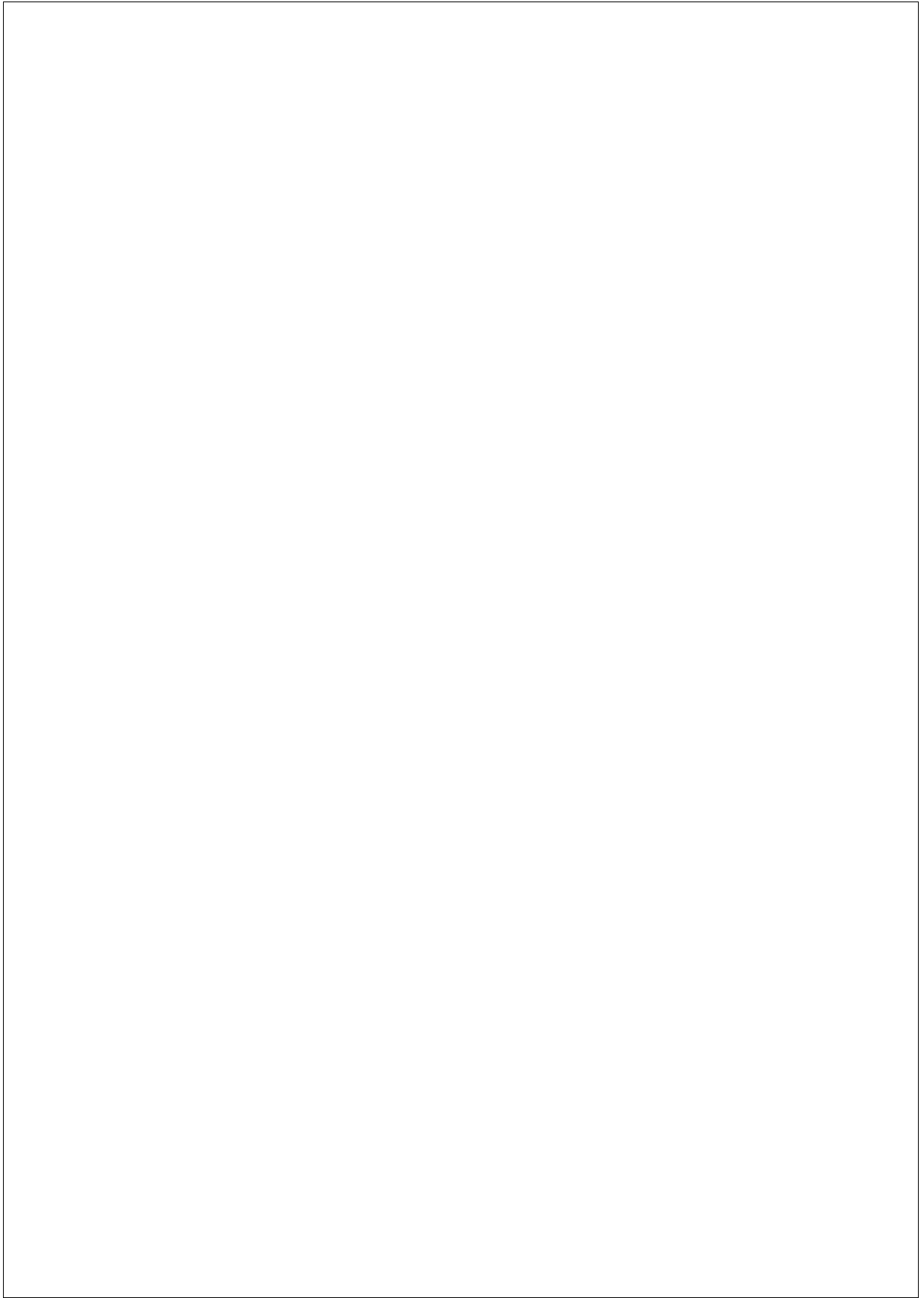
PENGEMBANGAN METODE ANALISIS LOGAM LANTANUM DALAM MINERAL MONASIT DENGAN TEHNIK ANODIC STRIPPING VOLTAMETRI

Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun

Dr. Suyanta, MSi, NIDN: 0008056607
Sunarto, MSi, NIDN:0008066107
Rr. Lis Permana Sari, MSi, NIDN:0020106803

Dibiayai oleh :
Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat
Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi
Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan
Sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penugasan Penelitian Fundamental
Nomor : 08/Fund-Multitahun/UN 34.21/2013

UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA
Maret 2012



Halaman Pengesahan

Judul Penelitian : PENGEMBANGAN METODE ANALISIS LOGAM LANTANUM
DALAM MINERAL MONASIT DENGAN TEHNIK ANODIC
STRIPPING VOLTAMETRI

Peneliti Pelaksana

Nama Lengkap : Dr. Suyanta, MSi
NIDN : 0008056607
Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
Program studi : Pendidikan Kimia
Nomor HP : 081578848275
Alamat surel(email) : ytakimiauny@yahoo.com.au dan suyanta@uny.ac.id

Anggota (1)

Nama Lengkap : Sunarto, MSi
NIDN : 0008066107
Jabatan Fungsional : Lektor
Program studi : Kimia
Nomor HP : 08156868046
Alamat surel(email) : sunarto@uny.ac.id
Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Yogyakarta

Anggota (2)

Nama Lengkap : Rr. Lis Pernama Sari, MSi
NIDN : 0020106803
Jabatan Fungsional : Lektor
Program studi : Pendidikan Kimia
Nomor HP : 08122727253
Alamat surel(email) : lispermanasari@uny.ac.id
Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Yogyakarta

Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun

Biaya tahun berjalan : Rp 50.000.000,-

Biaya keseluruhan : Rp 100.000.000,-

Mengetahui,
Dekan FMIPA

Yogyakarta, 29 November 2013
Ketua Tim Peneliti

Dr. Hartono
NIP. 19620329 198702 1 002

Dr. Suyanta
NIP: 19660508 199203 1 002

Menyetujui,
Ketua LPPM

Prof. Dr. Anik Ghufro
NIP: 196201111 198803 1 001

PENGEMBANGAN METODE ANALISIS LOGAM LANTANUM
DALAM MINERAL MONASIT DENGAN TEHNIK

ANODIC STRIPPING VOLTAMETRI

Suyanta, Sunarto and Lis Permana Sari

Abstrak

Tujuan utama penelitian ini adalah mengembangkan metode analisis logam lantanum. Khususnya melalui pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion lantanum sistem membran padat dengan senyawa aktif 3-methyl benzothiazole hydrochloride (MBTH). Pengembangan analisis dilakukan dengan teknik absorptive anodic stripping voltammetry.

Rancangan pengembangan elektroda selektif ion lantanum dengan model tabung dengan sistem membran padat. Bahan membran terdiri tiga senyawa yaitu karbon aktif, paraffin dan senyawa aktif MBTH. Tabung elektroda menggunakan teflon dengan diameter lubang $\pm 0,4$ cm dan panjang 5 cm. Membran padat mengandung tiga komponen senyawa dengan komposisi senyawa aktif membran MBTH 10, 20, 30 dan 40 %. Ketiga bahan yang sudah ditimbang dicampurkan pada cawan keramik, kemudian dipanaskan/dilelehkan dan kemudian dimasukkan dalam ujung elektroda hingga kering dan dipolis hingga halus. Elektroda dikarakterisasi dengan uji SEM dan uji karakter analisis secara voltametri.

Kemampuan elektroda sebagai alat uji analisis lantanum dicari dengan teknik voltametri absorpsi, melalui pencarian kondisi optimal analisis. Kondisi tersebut antara lain potensial deposisi – 0,225 volt, range arus 100 nA, scan rate 50 mV/detik, waktu deposit 60 detik, pH antara 6 – 8, dan stabil dalam beberapa bulan. Elektroda mempunyai hubungan korelasi yang baik antara konsentrasi dan arus pada daerah konsentrasi yang rendah yaitu untuk orde 10^{-12} – 10^{-11} M. Dengan tingkat korelasi sesuai persamaan regresi $Y = 4,3 \times 10^{11} X + 29,71$ dan koefisien regresi 0,98. Limit deteksi pengukuran adalah $5 \cdot 10^{-12}$ M. Maka elektroda ini dapat digunakan untuk analisis lantanum dalam jumlah yang sangat kecil (trace).

Kata-kata kunci: lantanum, absorptive anodic stripping voltametri, pasir monasit, MBTH

DEVELOPMENT OF ANALYSIS METHOD OF LANTHANUM METAL IN MONASIT SAND WITH ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY TECHNICAL

Abstract:

The main aims of the research is to develop of the lanthanum metal analysis method. Especially with preparation and characterization lanthanum ion selective electrode by solid state membrane system with 3-methyl benzothiazole hydrochloride (MBTH) as compound active membrane. Development analysis is done by absorptive anodic stripping voltammetry technical.

Development plan of lanthanum ion selective electrode by solid state system. The membrane component are contain thee compound that is active carbon, paraffin, and MBTH active compound. The electrode tube use Teflon with 0,4 cm in hole diameter and 5 cm in length. The composition of MBTH active membrane are 10, 20, 30 and 30 %. The components are mix of porseline cup, melted until dry, posted in surface of electrode. The electrode is characterized with PNENOM SEM and voltammetry analysis.

The good condition for lanthanum analysis is find by absorptive stripping voltammetry technique to find a good condition. The condition are – 0,225 volt for potential deposition, 100 nA for current range, 50 mV/S for scan rate, 60 second for deposit time, 6 – 8 for pH scala, and stable for a months. A good correlation between lanthanum concentration and diffuse current on order 10^{-12} – 10^{-11} M The linierity of this method is very good with correlation coefficient attaining 0.98 and linier equation $Y = 4,3 \times 10^{11} X + 29,71$. The limit detection obtained was 5.0×10^{-12} M. The electrode can response (analysis) lanthanum ion on trace amount.

Key words: lanthanum, absorptive anodic stripping voltammetry, monasit sand, MBTH

Penelitian ini bertujuan mengembangkan analisis logam lanthanum melalui pengembangan elektroda selektif ion lanthanum. Pengembangan ini dimaksudkan untuk mencari metode analisis yang mempunyai sensitifitas tinggi dan selektivitas baik. Maka teknik yang dipilih adalah absorptif anodic stripping voltametri. Penelitian ini merupakan penelitian tahun pertama dari dua tahun yang direncanakan. Dengan target tahun pertama diperoleh artikel seminar internasional. Target ini dapat dipenuhi dengan diterima dan ikut dalam seminar internasional elektrokimia di Changchun China. Target tahun kedua adalah dapat artikel untuk terbit dalam jurnal internasional.

Dengan selesainya penelitian ini kami sangat mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Direktur PPM Dikti yang telah menyetujui pemberian dana penelitian hibah desentralisasi fundamental ini.
2. Ketua LPPM Universitas Negeri Yogyakarta yang telah memberikan bantuan dan fasilitasi penelitian ini.
3. Bapak Dekan FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta yang telah memberikan dukungan dan support administrasi.
4. Ketua Jurusan Pendidikan Kimia yang telah memberikan izin penggunaan fasilitas di Jurdik Kimia FMIPA UNY.
5. Teman-teman dosen dan karyawan Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY yang telah banyak memberikan bantuan pemikiran dan saran untuk kesempurnaan hasil penelitian ini.
6. Para tenaga teknis kimia dan para mahasiswa yang memberikan dukungan terhadap pelaksanaan penelitian ini dan berbagai pihak yang telah mendukung penelitian ini yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu.

Akhirnya kami berharap hasil penelitian ini dapat memberikan nilai tambah bagi perkembangan penelitian di bidang elektrokimia analisis, khususnya untuk topik voltametri.

Yogyakarta, 6 Desember 2013

Tim Peneliti

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
RINGKASAN/ABSTRAK	iii
PRAKATA	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
BAB 1 PENDAHULUAN	1
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
BAB 3 TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	16
BAB 4 METODE PENELITIAN	18
BAB 5 HASIL DAN PEMBAHASAN	22
BAB 6 RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA	32
BAB 7 KESIMPULAN DAN SARAN	33
DAFTAR PUSTAKA	34
LAMPIRAN	36
- Data-data voltametri	36
- Personalia tenaga peneliti beserta kualifikasinya	49
- Publikasi Seminar Internasional	50
- Kontrak Penelitian	60

DAFTAR TABEL

TABEL 1 Tetapan kompleksasi ion-ion logam dengan berbagai ligan	7
TABEL 2 Nilai cavity beberapa eter mahkota dan diameter ion logam	9
TABEL 3 Konstanta pembentukan kompleks beberapa ion logam dengan ligan MHBT dalam pelarut asetonitril	10
TABEL 4 Hasil perhitungan prosentase unsure dari data SEM	25
TABEL 5 Nilai arus puncak (diffuse) pada berbagai konsentrasi	31

DAFTAR GAMBAR

GAMBAR 1 Struktur beberapa senyawa lariat diaza-18-crown-6	7
GAMBAR 2 Reaksi kompleksasi La^{3+} dengan ionofor DACDA dengan adanya anionic side KTCPB	9
GAMBAR 3 Struktur senyawa MHBT	10
GAMBAR 4 Struktur senyawa MBTH	11
GAMBAR 5 Pembentukan film senyawa aktif pada elektroda	15
GAMBAR 6 Macam-macam rancangan elektroda membran	18
GAMBAR 7 Skema alat voltametri	20
GAMBAR 8 Skema komponen alat voltametri	21
GAMBAR 9 Bentuk tabung elektroda	23
GAMBAR 10 Contoh foto SEM permukaan elektroda lantanum	24
GAMBAR 11 Spektra atom-atom dengan SEM	25
GAMBAR 12 Spektra voltamogram logam lanthanum	26
GAMBAR 13 Grafik arus puncak sebagai fungsi waktu deposisi	27
GAMBAR 14 Grafik Pengaruh pH larutan pada berbagai pembacaan arus difusi	28
GAMBAR 15 Grafik arus puncak sebagai fungsi scan rate	29
GAMBAR 16 Grafik arus puncak sebagai fungsi konsentrasi lantanum	29
GAMBAR 17 Grafik hubungan arus diffuse dan potensial pada berbagai waktu hidup elektroda	30
GAMBAR 18 Hubungan antara konsentrasi lanthanum ($\text{M} \times 10^{12}$) dan arus	31

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1 Data arus difusi pada berbagai waktu deposisi	36
LAMPIRAN 2 Data arus difusi pada berbagai pH larutan	38
LAMPIRAN 3 Data arus difusi pada berbagai scan rate	42
LAMPIRAN 4 Data arus difusi pada berbagai konsentrasi larutan lanthanum	44
LAMPIRAN 5 Data arus difusi pada berbagai usia elektroda	46
LAMPIRAN 6 Personalia penelitian	49
LAMPIRAN 7 Artikel seminar internasional	50
LAMPIRAN 8 Daftar hadir seminar	
LAMPIRAN 9 Konstrak penelitian	

BAB 1

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Telah banyak dikembangkan teknik untuk mendeteksi lantanum dengan menggunakan instrumen seperti spektrofotometer UV-VIS, spektrofotometer serapan atom (AAS), *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrophotometer* (ICP-MS) dan *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrophotometer* (ICP-AES). Metode spektrofotometri serapan atom kurang sensitif untuk penentuan lantanum karena batas deteksi yang tinggi, yaitu sekitar 800 – 900 ppm (Anonim, 1998). Metode *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* dan *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*, memerlukan alat yang sangat mahal (Shibata, 1991). Karena keterbatasan beberapa metode yang ada, maka diperlukan metode lain untuk penentuan lantanum yang lebih baik. Oleh karena itu, yang menjadi permasalahan adalah mencari dan mengembangkan metode yang baik untuk penentuan lantanum.

Metode potensiometri dengan penggunaan elektroda selektif ion (ESI) sebagai elektroda kerja, telah banyak dikembangkan hingga akhir abad 20. Metode ini diyakini merupakan metode analisis yang cukup murah dan praktis, namun dapat memberikan sensitivitas dan selektivitas yang cukup baik. Choudhury, Ogata dan Kamato (1996) membuat elektroda samarium yang cukup selektif terhadap gangguan ion-ion lain dan diperoleh batas deteksi hingga konsentrasi samarium 10^{-7} M. Suyanta dkk (2010) membuat elektroda lantanum yang cukup sensitif dan diperoleh batas deteksi hingga konsentrasi lantanum 10^{-6} M. Namun selektivitas terhadap unsur tanah jarang yang lain masih belum maksimal. Ganjali dkk. (2005) telah mensintesis senyawa 4-metil-hidrazino benzotiasol (MHBT) dari 4-metil-2-aminobenzotiasol hidrobromida dan hidrazin hidrat. Senyawa ini mempunyai tetapan kompleks dengan lantanum yang jauh lebih besar daripada terhadap ion-ion logam yang lain. Maka senyawa ini akan bersifat cukup selektif bereaksi dengan lantanum. Senyawa lain yang mempunyai struktur sejenis adalah 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride (MBTH). Dengan struktur yang mirip maka senyawa tersebut akan dapat dipakai sebagai bahan aktif membran pada elektroda selektif ion lantanum. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dikembangkan

elektroda selektif ion lantanum dengan ionofor MBTH dan bahan-bahan aktif pendukung membran yang lain. Adapun elektroda yang akan dikembangkan bertipe tabung dengan sistem larutan dalam (*inner solution*). Teknik ini telah kami kembangkan hingga tahun 2010 dan diperoleh hasil yang cukup baik hingga batas deteksi 1.10^{-6} M.

Dari segi instrumentasi maka penelitian dengan metode komputasi dan analisis dengan limit deteksi yang lebih rendah selalu dicoba untuk dikembangkan. Maka dari hasil penelitian sebelumnya akan dilakukan pengembangan analisis lantanum dengan senyawa aktif yang sama namun dengan cara analisis anodic stripping voltametri. Analisis ini menggunakan sistem elektroda kawat terlapis yang berbeda dengan sistem potensiometri yang umumnya dengan elektroda sistem tabung.

B. Batasan dan Rumusan Masalah

Tujuan utama penelitian ini adalah mengembangkan metode analisis unsur tanah jarang khususnya unsur lantanum dalam mineral pasir monasit. Namun untuk memperjelas cakupan dan area kerja maka perlu adanya pembatasan masalah sebagai berikut :

1. Pengembangan metode analisis adalah dengan cara differensial stripping voltametri
2. Jenis elektroda yang dikembangkan adalah jenis membran padat pasta karbon dengan matrik parafin dan karbon aktif serta ionofor 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride (MBTH).
3. Karakterisasi elektroda dilakukan dengan cara stripping voltametri dan dengan analisis SEM.
4. Aplikasi sampel dilakukan untuk analisis lantanum dalam pasir monasit dari Bangka Belitung.

Sehingga yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana pengembangan dan pembuatan elektroda selektif ion (ESI) lantanum sebagai elektroda kerja, untuk analisis logam lantanum
2. Bagaimana mengkarakterisasi elektroda selektif ion lantanum secara differensial stripping voltametri dan cara lain untuk mencari kondisi yang paling optimal.

3. Bagaimana kinerja lektroda selektif ion lanthanum untuk analisis jika dibandingkan dengan dengan metode standar dengan instrumen modern lain (ICP-AES) dan sekaligus aplikasinya untuk analisis lantanum dalam pasir monasit.

C. Urgensi (Keutamaan) Penelitian

Daerah Provinsi Bangka Belitung di wilayah Timur Sumatera banyak mengandung deposit mineral logam lantanum. Ekplorasi tambang telah dilakukan terutama untuk menganbil timah dan beberapa logam lain, tetapi pengambilan logam tanah jarang belum dilakukan. Padahal dari informasi yang ada, mineral monasit masih mengandung unsur-unsur tanah jarang seperti lantanum dan serium. Untuk itu maka penting dilakukan penelitian yang mengarah pada ekplorasi unsur tanah jarang.

Penelitian tentang unsur tanah jarang ini diawali dengan pengembangan metode analisis, dimana metode analisis unsur tanah jarang selama ini selalu memerlukan biaya yang cukup tinggi. Maka dari itu pengembangan metode analisis secara elektrometri khususnya model voltametri akan diteliti pada kesempatan ini. Metode ini dipilih karena voltametri dapat memperoleh limit deteksi yang sangat kecil hingga orde ppb (*part per billion*), namun bisa dilakukan dengan instrumen yang sederhana.

Penelitian ini didasari pada proses kesetimbangan material aktif MBTH dalam sistem elektroda logam lapis tipis. Dimana proses kesetimbangan dan aplikasinya dalam sistem potensiometri telah kami teliti sebelumnya (Suyanta, 2009-2010).

D. Target Penelitian

Lantanum banyak terdapat dalam mineral monasit yang banyak terdapat di daerah tambang Bangka Belitung. Untuk mendeteksi dan menganalisis lantanum dalam mineral monasit banyak mengalami beberapa kendala. Teknik analisis yang umum adalah dengan teknik ICP-AES atau ICP-MS. Intrumen tersebut sangat terbatas tersedia cukup di Indonesia. Untuk itu perlu dicari metode baru yang lebih mudah, cepat, sederhana dan dengan hasil yang cukup baik.

Target dari penelitian ini adalah pengembangan metode analisis logam lantanum dengan tehnik anodic stripping voltametri melalui mengembangkan membran elektroda dan karakterisasi sebagai elektroda selektif ion lantanum. Elektroda yang dibuat mempunyai kemampuan yang tinggi yang ditunjukkan dengan parameter batas deteksi

yang kecil (orde ppb), rentang pengukuran yang luas, waktu respon yang cepat, waktu hidup elektroda yang lama dan selektivitas yang baik.

Metode elektrometri terutama tehnik voltametri dengan pembuatan elektroda selektif ion lantanum merupakan metode analisis yang mudah dan sederhana, namun diperoleh tingkat sensitivitas dan selektivitas yang baik. Metode ini mampu untuk analisis unsur tanah jarang dengan jumlah yang sangat kecil (*trace*). Secara ekonomis instrumen ini hanya berharga sekitar 100 juta. Dibandingkan dengan instrument lain yang bisanya untuk analisis unsur tanah jarang yaitu ICP-AES yang berharga sekitar 3 milyar, maka cara voltametri menjadi pilihan yang menjanjikan. Oleh sebab itu pengembangan metode analisis ini akan membantu usaha eksplorasi mineral monasit di alam, terutama di daerah-daerah deposit mineral tanah jarang di Indonesia. Selain itu pengembangan metode ini akan meningkatkan perkembangan analisis kimia secara umum dan analisis elektrometri pada khususnya.

Secara umum target penelitian ini untuk 2 tahun, dengan target pada tahun pertama adalah pengembangan metode analisis unsur lantanum melalui pembuatan elektroda selektif ion dan karakterisasinya. Sedangkan target tahun kedua adalah pengujian kualitas metode dan sekaligus implementasi teknik analisis ini untuk analisis unsur lantanum dalam pasir monasit dari Bangka Belitung.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

A. Studi Pustaka

Lantanum (La) merupakan salah satu unsur tanah jarang yang banyak dipakai dalam industri pesawat televisi dan dalam bidang kimia nuklir (Moller, 1993). Kelimpahan unsur ini di alam sangat kecil (*trace*). Untuk mendeteksi dan mengekstraksi/memisahkan unsur ini dari alam harus dengan teknik yang spesifik.

Penentuan unsur tanah jarang, sekarang ini masih dengan metode yang kompleks dan mahal, terutama untuk di Indonesia. Hal ini masih terbatasnya instrumen yang dipakai. Penentuan lantanida dengan spektrofotometer ultra violet - sinar tampak memang diperoleh sensitivitas yang baik, tetapi tidak selektif karena panjang gelombang maksimum untuk sederet unsur tanah jarang nilainya sangat berdekatan (Sukarna, I.M.1995). Penentuan lantanum dengan spektrofotometer serapan atom diperoleh selektivitas yang baik tetapi sensitivitasnya rendah karena batas deteksinya lebih besar dari 1000 ppm (Anonim). Metode yang relatif baru, yang relatif selektif dan sensitif adalah metode ICPMS dan ICP-AES (Houk RS, dkk, 1980). Namun kedua metode ini relatif sangat mahal dan kompleks. Oleh sebab itu perlu dicari metode penentuan unsur tanah jarang khususnya lantanum secara murah. Metode penentuan unsur secara elektronkimia dengan menggunakan elektroda selektif ion diyakini merupakan metode yang sangat murah, namun diperoleh selektivitas dan sensitivitas yang baik. Sehingga pada penelitian ini akan dicoba untuk penentuan unsur lantanum dengan sistem elektrokimia dengan membuat elektroda selektif ion-nya.

Agar diperoleh elektroda yang selektif dan sensitif terhadap lantanum, maka perlu dicari bahan membran elektroda yang sensitif dan selektif. Senyawa makrosiklis crown eter merupakan ligan pengompleks yang mempunyai selektivitas tinggi terhadap kation. Sebagai dasar pemikiran bahwa crown eter dapat sebagai carier ion logam lantanum dalam membran adalah hasil-hasil yang telah dilakukan beberapa peneliti pendahulu.

Unsur lantanum dapat membentuk senyawa kompleks dengan crown eter DB18C6, melalui garam $\text{La}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_3$ membentuk kompleks dibenzo18crown6-

$\text{La}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_3$. Pada kompleks ini lantanum terikat pada inti (central) cincin DB18C6 dan diikat dengan 3 anion counter $:\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Lantanum juga dapat membentuk kompleks dengan DB18C6 dari garam nitratnya dengan pelarut asetonitril.

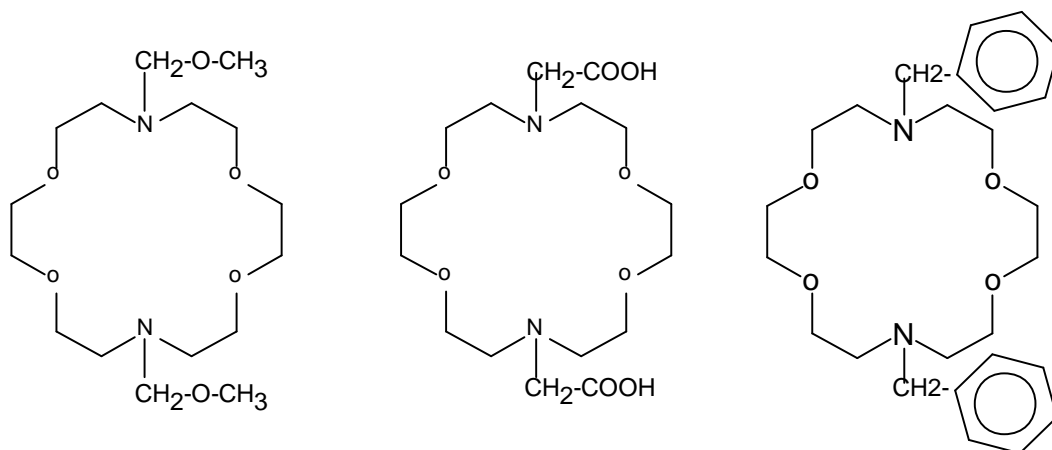
Usaha untuk menentukan lantanum secara elektrokimia telah dirintis oleh Sherry dkk, dengan sistem tidak langsung melalui metode titrasi potensiometri (dengan pengukuran pH). Titrasi kompleksometri potensiometri menggunakan ligan makrosiklis dentat teteraaza, DOTP. Sistem ini biasanya untuk penetapan tetapan ionisasi kompleks, sedangkan untuk menentukan konsentrasi lantanum masih untuk kadar yang tinggi (0,1 – 0,001 M).

Penentuan unsur tanah jarang secara elektrokimia secara langsung dengan metode potensiometri dengan pembuatan elektroda selektif ion untuk unsur lantanum telah dilakukan. Pembuatan elektroda untuk lantanum (III) telah dirintis dengan menggunakan pengomplek dinonylnaphthalenesulfonic acid (DNNS) dalam nujol sebagai bahan membran. Elektroda ini mampu mendeteksi lantanum pada konsentrasi sekitar 0,2 – 4,0 $\cdot 10^{-4}$ M.

Para peneliti hingga saat ini sedikit yang mengembangkan elektroda selektif ion lantanum. Oleh sebab itu peneliti berusaha untuk mencoba untuk memulai merintis pembuatan elektroda selektif ion lantanum. Secara teoritis konsep elektroda didasari atas mekanisme perpindahan analit pada lapisan luar (interface) elektrode (Preth, 1998). Ada banyak jenis media yang dipakai untuk perpindahan analit dalam elektroda. Salah satu media yang banyak dikembangkan untuk hal di atas adalah media membran elektroda.

Elektroda selektif sebagai sensor biasanya menggunakan membran cairan penukar ion polivinilklorida (PVC) sebagai matrik polimer. Bahan ini banyak dipilih karena PVC bersifat viscus (koefisien diffusi 10^{-8} – 10^{-9} cm/detik). Penambahan plasticizer NPOE dan parafin akan berfungsi mengatur viscositas PVC menjadi membran yang mikroporous, selektif dan fleksibel.

Eter mahkota diketahui sebagai senyawa yang sangat selektif terhadap unsur alkali dan alkali tanah. Sedangkan turunan eter mahkota dengan mengganti beberapa unsur oksigen dengan nitrogen atau sulfur akan menjadi selektif terhadap unsur-unsur transisi dan tanah jarang. Untuk meningkatkan selektivitas, maka pada atom N ditambahkan gugus/anting. Adanya gugus/anting ini maka senyawa ini lebih dikenal dengan istilah lariat eter mahkota. Adapun bentuk lariat diaza eter mahkota antara lain:



N,N'-Bis(metoksi metil)
Diaza-18-crown-6

1,10-diaza-4,7,13,16-
tetraoxacyclooctadecane
N,N'-diacetic acid (DACDA)

N,N'-Bis(difenil)
diaza-18-crown-6

Gambar 1: Struktur beberapa senyawa lariat diaza-18-crown-6

Kompleksasi DACDA dengan berbagai ion logam baik logam alkali, alkali tanah serta logam transisi telah dipelajari oleh Allen Chang CA (1983). Besarnya tetapan kompleks adalah sebagai berikut. Dengan demikian adanya gugus terion yang lebih dari satu seperti yang dimiliki senyawa DACDA akan menyebabkan senyawa ini sangat selektif terhadap lantanida. Nilai tetapan kompleksasi DACDA dengan berbagai ion logam selengkapannya dapat dilihat pada tabel 1.

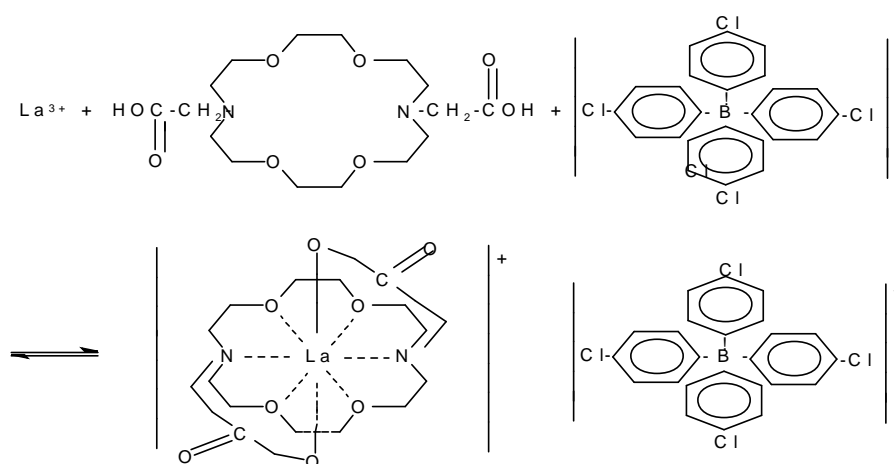
Tabel 1: Tetapan kompleksasi ion-ion logam dengan berbagai ligan

Unsur	Radius Ion (Å)	log K_{ML}^M				
		DACDA	Kriptofix	EDDA	EDTA	18 C 6
K ⁺	1,51	3,91±0,26			0,80	6,06
Ca ²⁺	1,12	8,39±0,06			10,61	3,86
Sr ²⁺	1,26	8,29±0,07	2,57		8,68	5,50
Ba ²⁺	1,42	7,63±0,02	2,97		7,80	7,04
Ni ²⁺	0,69	7,39±0,03	2,50	13,65	18,52	
Cu ²⁺	0,73	14,49±0,03	6,18	16,20	18,70	
Zn ²⁺	0,74	8,42±0,09	3,19	11,22	16,44	
Cd ²⁺	1,10	11,07±0,03	5,25	8,99	16,36	
Pb ²⁺	1,29	13,55±0,06	6,90		17,88	6,50
La ³⁺	1,160	12,21±0,13	6,18	7,04	15,46	3,29
Ce ³⁺	1,143	12,23±0,04		7,48	15,94	3,57
Pr ³⁺	1,126	12,22±0,06		7,84	16,36	2,63

Nd ³⁺	1,109	12,21±0,06		8,06	16,56	2,44
Sm ³⁺	1,079	12,12±0,04		8,28	17,10	2,03
Eu ³⁺	1,066	12,02±0,10		8,38	17,32	1,84
Gd ³⁺	1,053	11,93±0,09		8,13	17,35	1,32
Tb ³⁺	1,040	11,70±0,06		8,18	17,92	
Dy ³⁺	1,027	11,57±0,04		8,31	18,28	
Ho ³⁺	1,015	11,18±0,10		8,42	18,60	
Er ³⁺	1,004	11,30±0,08		8,59	18,83	
Tm ³⁺	0,994	11,10±0,02		8,75	19,30	
Yb ³⁺	0,985	11,90±0,04		8,93	19,48	
Lu ³⁺	0,977	10,84±0,02		9,09	19,80	

Dari data tersebut tampak bahwa kompleksasi lantanum cukup kuat dengan DACDA dan nilainya cukup berbeda terhadap ion logam unsur-unsur alkali, alkali tanah dan transisi. Kompleks lantanida yang stabil ini karena terbentuk kompleks dengan struktur heksagonal bipiramidal dengan 8 pasang donor pasangan elektron, yang terdiri dari 6 pasang elektron dari atom O dan N dari bagian siklisnya dan 2 pasang elektron dari atom O dari 2 anting yang mengandung atom O. Atas dasar tersebut maka DACDA dipakai sebagai pengompleks (ionofor) dalam penelitian ini.

Pada sistem membran elektroda selektif ion, yang mengandung komponen membran DACDA, anionik side KTCPB, polimer PVC, plasticizer NOPE dan pelarut THF, akan terbentuk kompleks asosiasi seperti yang terjadi pada sistem ekstraksi tersebut di atas. Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gambar 2: Reaksi kompleksasi La^{3+} dengan ionofor DACDA dengan adanya *anionic side* KTCPB

Dengan terjadinya reaksi kesetimbangan tersebut, dimana dimana kompleks La-DACDA-TCPB atau LaLA yang terdapat pada fase organik (membran). Maka dari itu sistem elektroda ion selektif akan mampu merespon adanya ion lantanum.

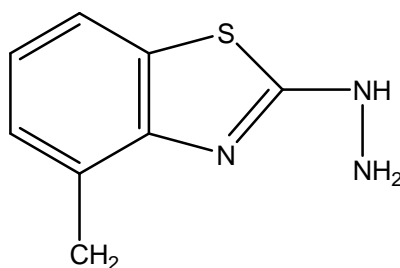
Selain itu selektivitas makrosiklis dengan ion logam ditentukan oleh ukuran lingkaran makrosiklis (*cavity*) dengan diameter/jari-jari ion logam. Berikut ini beberapa nilai *cavity* crown eter dan diameter kation yang dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2: Nilai *cavity* beberapa eter mahkota dan diameter ion logam

Ligan eter mahkota	Cavity teoritis (Å)	<i>Diameter ionik kation</i>	
		Ion logam	Diameter (Å)
12 C 4	1,20	Na ⁺	2,04
		K ⁺	2,76
		Rb ⁺	3,04
		Cs ⁺	3,34
		Ag ⁺	2,30
		Tl ⁺	3,00
15 C 5	1,70	Mg ²⁺	1,44
		Ca ²⁺	2,00
		Sr ²⁺	2,36
		Ba ²⁺	2,70
		La ³⁺	2,06
		Ce ³⁺	2,02
18 C 6	2,60	Pr ³⁺	1,98
		Nd ³⁺	1,97
		Sm ³⁺	1,92
		Eu ³⁺	1,89
		Gd ³⁺	1,88
		Tb ³⁺	1,85
21 C 7	3,40	Dy ³⁺	1,82
		Ho ³⁺	1,80
		Yb ³⁺	1,73

18-crown-6 mempunyai *cavity* sekitar 2,6 Å. Ukuran ini relatif lebih besar dari ukuran La³⁺ yang hanya sebesar 2,06 Å. Namun dengan mengganti 2 atom oksigen dengan atom nitrogen, menjadikan turunan eter mahkota ini ikatannya lebih kuat sehingga ukuran rongganya lebih kecil. Di samping adanya gaya elektrostatik antara muatan COO⁻ dari gugus makrosiklisnya akan lebih mengecilkan ukuran rongga senyawa makrosiklis.

Senyawa 4-metil-hidrazino benzotiasol (MHBT) merupakan ligan organik yang mengandung donor elektron dari atom S dan N. Senyawa ini secara struktur dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3: Struktur senyawa MHBT

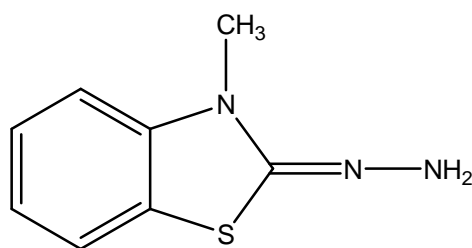
MHBT dapat membentuk kompleks dengan ion lantanum dan beberapa ion logam lain. Besarnya tetapan kompleks beberapa ion logam dengan MHBT telah dipelajari oleh Ganjali MR (2005), yang nilainya dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3: Konstanta pembentukan kompleks beberapa ion logam dengan MHBT dalam pelarut asetonitril

Kation	Log K_f
La^{3+}	$5,85 \pm 0,20$
Ce^{3+}	$2,95 \pm 0,12$
Sm^{3+}	$2,59 \pm 0,07$
Eu^{3+}	$2,57 \pm 0,03$
Gd^{3+}	$2,93 \pm 0,06$
Dy^{3+}	$2,81 \pm 0,04$
Yb^{3+}	$2,73 \pm 0,05$
Cu^{2+}	$2,61 \pm 0,04$
Co^{2+}	$2,43 \pm 0,05$
Mg^{2+}	$2,50 \pm 0,06$
Be^{2+}	$2,50 \pm 0,08$

Dari nilai K_f tersebut tampak bahwa ion lantanum mempunyai nilai K_f $5,85 \pm 0,20$, yang relatif jauh lebih besar dari nilai K_f beberapa ion logam yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa MHBT dapat membentuk kompleks yang paling stabil dengan ion lantanum. Atas dasar peristiwa ini maka MHBT akan dapat digunakan sebagai ionofor pada ESI-La dan akan bersifat selektif.

Senyawa lain yang mirip dengan senyawa MHBT adalah senyawa turunannya yaitu senyawa 3-methyl-2-hydrazinobenzothiazole hydrochloride (MBTH). Senyawa ini mempunyai struktur sesuai gambar 4. Sesuai dengan strukturnya jika diperhatikan maka senyawa MBTH mirip sekali dengan MHBT. Dengan kemiripan ini dapat dipastikan kemampuan sebagai ligan untuk mengomplekkan ataupun mengabsorpsi akan mendekati kesamaan. Dengan demikian maka senyawa MBTH dapat digunakan pengganti MHBT.



Gambar 4: Struktur senyawa MHBT

Sel elektrokimia lantanum model sistem larutan pembanding dalam sesuai dengan diagram berikut:

elektroda pembanding (luar)	larutan sampel	membran	larutan dalam	elektroda pembanding dalam
-----------------------------------	-------------------	---------	------------------	----------------------------------

Besarnya emf sel (potensial) merupakan penjumlahan masing-masing potensial yang terjadi pada sistem tersebut. Secara umum besarnya emf dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$Emf = E_{konstan} + E_J + E_M$$

Besarnya potensial membran sesuai dengan rumus:

$$E_M = 2 E_{PB} + E_{Diff}$$

Dengan E_{PB} adalah potensial fase bondari dan E_{diff} adalah potensial diffusi.

Apabila potensial pada permukaan (*interfase*) dapat diasumsikan tidak tergantung pada sampel, potensial diffusi menjadi berpengaruh jika terjadi gradian konsentrasi ion dalam membran. Walaupun hubungan antara potensial membran dengan potensial diffusi masih menjadi pembahasan yang serius dan sulit dimengerti, namun usaha-usaha eksperimen mengarah untuk mengabaikan nilai potensial diffusi dengan mengatur konsentrasi larutan dalam. Dengan menganggap nilai $E_{diff} = 0$, maka besarnya potensial membran menjadi:

$$E_M = E_{Konstan} + E_{PB}$$

E_{PB} adalah potensial fase bondari, yang dapat diturunkan secara termodinamika sebagai berikut. Untuk menjelaskan besarnya nilai potensial fase bondari ini maka kita tinjau dahulu besarnya nilai potensial kimia dari sistem dalam membran. Apabila besarnya potensial elektrokimia, μ_e , pada fase air adalah:

$$\begin{aligned}\mu_e(\text{aq}) &= \mu(\text{aq}) + zF\phi(\text{aq}) \\ &= \mu^\circ(\text{aq}) + RT \ln a_i(\text{aq}) + zF\phi(\text{aq})\end{aligned}$$

dan jika air tersebut kontak dengan fase organik, maka besarnya nilai potensial elektrokimia pada fase organik adalah:

$$\begin{aligned}\mu_e(\text{org}) &= \mu(\text{org}) + zF\phi(\text{org}) \\ &= \mu^\circ(\text{org}) + RT \ln a_i(\text{org}) + zF\phi(\text{org})\end{aligned}$$

Dimana μ adalah potensial kimia (μ° adalah potensial kimia standar), z adalah valesi ion dan a_i adalah aktivitas ion bebas i , ϕ adalah potensial listrik, sedangkan R , T dan F adalah nilai tetapan umum gas, temperatur absolut dan tetapan Faraday.

Jika diasumsikan bahwa transfer ion dan reaksi kompleksasi pada antarfase terjadi sangat cepat dan terjadi reaksi keseimbangan, maka potensial kimia untuk kedua fase adalah sebanding. Hal ini akan dapat menyusun besarnya potensial fase bondari menjadi berikut:

$$E_{PB} = \phi = - \frac{\mu^\circ(\text{org}) - \mu^\circ(\text{aq})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i(\text{aq})}{a_i(\text{org})}$$

Dari persamaan tersebut maka besarnya nilai potensial membran dapat dirumuskan menjadi:

$$E_m = E_{\text{Konstan}} - \frac{\mu^\circ(\text{org}) - \mu^\circ(\text{aq})}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln a_i(\text{org}) + \frac{RT}{zF} \ln a_i(\text{aq})$$

Dengan mengatur kondisi sedemikian hingga nilai $a_i(\text{org})$ tidak berpengaruh dan variabel lain juga, maka persamaan tersebut akan menjadi:

$$E_m = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_i(\text{aq})$$

Dengan rumusan tersebut tampak bahwa nilai potensial membran hanya tergantung pada besarnya aktivitas ion analit.

B. Pasir Monasit

Endapan monasit di Provinsi Kepulauan Bangka Belitung ditemukan di Gunung Muntai. Menurut Direktorat Sumber Daya Mineral (Peta Sebaran Mineral Logam P. Sumatera Bagian Selatan, 1998), monasit di Gunung Muntai memiliki cadangan terukur

sebesar 182,9 ton. Selanjutnya dalam pengamatan lapangan di Gunung Muntai dijumpai banyak singkapan batu granit yang diduga mengandung monazit di bagian pinggang dan puncak gunung, namun secara megakopis sangat sulit mengetahui kandungan mineral tersebut dalam batu granit.

Pasir monasit merupakan salah satu bahan alam berharga karena mengandung unsur logam tanah jarang (LTJ) khususnya lantanida ringan. LTJ digunakan dalam berbagai bidang, seperti: optik, magnetik, elektronik, keramik, gelas, metalurgi dan katalis. Di Indonesia, monasit terdapat di sepanjang pantai kepulauan Bangka, Belitung dan Singkep. Monasit yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari pulau Bangka sebagai produk hasil samping penambangan timah (Ibnu Khaldum, 2007).

Pengembangan industri bahan bakar nuklir yang berbasis pada thorium oksida saat ini telah dikembangkan untuk menggantikan uranium oksida sebagai bahan bakar nuklir reaktor pembangkit tenaga listrik. Hal ini dilakukan guna mengantisipasi adanya kebutuhan bahan bakar uranium yang secara terus menerus digunakan untuk memenuhi kebutuhan energi listrik dari PI TN yang ada di dunia saat ini. Oleh sebab itu keberadaan dari bahan bakar uranium yang ada di bumi semakin menipis/langka dan harga bahan bakar ini semakin mahal. Penggunaan bahan bakar nuklir campuran dalam bentuk thorium - uraniumoksida ($\text{ThU})\text{O}_2$ telah mulai digunakan sebagai bahan bakar nuklir untuk reaktor SMR (small Medium Reactor) dan reaktor nuklir tipe generasi IV. Penggunaan bahan bakar nuklir berbasis thorium oksida umumnya berkisar antara 60 sampai 70 % yang digunakan sebagai campuran dengan bahan bakar uranium oksida (UO_2) di dalam bahan bakar nuklir reaktor daya. Untuk memperoleh bahan nuklir thorium tersebut dapat dilakukan dengan memisahkan logam thorium dari pasir Monasit. Pasir monasit banyak diperoleh di Indonesia, khususnya di pulau Bangka Belitung, pasir monasit ini merupakan limbah dari Industri PT. Tambang timah yang ada di desa Muntok Pulau Bangka Belitung. Untuk memperoleh logam thorium dari pasir monasit dapat dipisahkan dengan melakukan dekomposisi menggunakan larutan campuran asam nitrat dan asam flourida, kemudian setelah itu filtratnya dicampur dengan KI03 Jenuh dan residunya dilarutkan dengan HCl untuk memisahkan logam tanah jarang dari unsur uranium dan thorium. Kemudian filtratnya yang mengandung uranium dan thorium dilarutkan dengan menggunakan larutan asam oksalat jenuh hingga diperoleh endapan Thorium oksalat $\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}$. Untuk memperoleh serbuk thorium oksida dilakukan ekstraksi dengan TBP - Kerosen yang kemudian untuk memperoleh logam thorium di

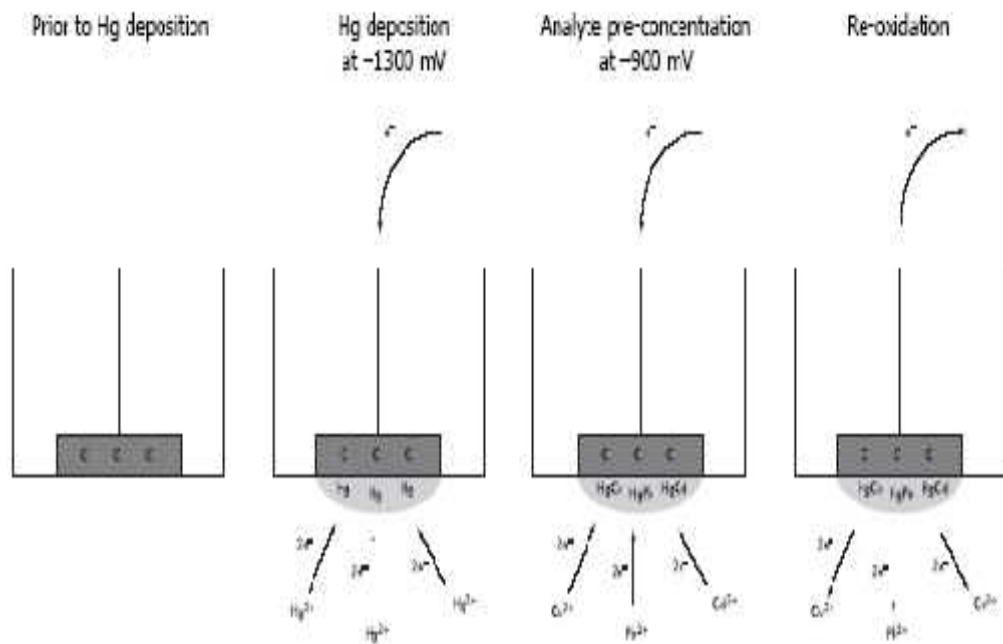
stripping menggunakan asam nitrat 0,1 N, lalu fasa air yang diperoleh dicampur dengan asam oksalat jenuh hingga diperoleh serbuk thorium oksalat. Untuk mendapatkan serbuk thorium oksida dilakukan pemanasan pada temperatur 1100 °C selama 2 jam. Bahan ukir thorium oksida yang akan digunakan sebagai bahan bakar nuklir alternatif ini harus mempunyai kemurnian yang cukup tinggi yaitu > 95 % (sebelum digunakan sebagai bahan bakar reaktor daya) dengan kadar air yang cukup rendah (Purwadi Kasino Putro, 2010)

C. Anodic Stripping Voltametri

Anodic Stripping Voltammetry (ASV) is a very sensitive electroanalytical techniques where a reducing potential is initially applied to a working electrode which can immobilise the reduced analyte species onto its surface. Subsequently an oxidising potential sweep is applied to the electrode and the analyte is re-oxidised at its characteristic oxidation potential and the cathodic current generated is proportional to the amount of analyte initially deposited onto the electrode (David K Gosser Jr).

Berdasarkan kutipan tersebut maka teknik anodic stripping voltametri teknik analisis elektrokimia yang sangat sensitive biasanya dapat mengukur analit hingga orde ppb. Selain itu teknik yang sederhana melalui pengukuran potensial reduksi yang spesifik menyebabkan teknik ini menjanjikan. Sebagaimana beberapa ahli yang telah mengembangkan teknik ini. Sebagaimana contoh yang dihasilkan oleh Sukeri Anandhakumar dkk (2011), dalam analisis cadmium dan timbal secara anodic stripping voltametri diperoleh limit deteksi 1,47 µg/mL dan 1,15 µg/mL. Hal yang hampir sama juga dilakukan oleh Suw Young Ly (2003), dengan analisis ion logam seng dalam jumlah kecil hingga diperoleh limit deteksi 1,90 µg/mL.

Secara umum prinsip kerja anodic stripping voltametri adalah dengan membuat film tipis senyawa aktif membran dalam elektroda glassy karbon, dengan pola/skema seperti dalam gambar 5 berikut.



Gambar 5: Pembentukan film senyawa aktif pada elektroda

Sedangkan konsep analisis voltametri menggunakan 3 bagian perangkat instrumen yaitu sistem elektroda, potensiostat dan sistem komputasi, dengan mengikuti hubungan antara arus dan konsentrasi yang dirumuskan oleh Ilkovic (Wang J, 2000, 62).

$$i_d = 708.n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.C$$

Dengan i_d = arus difusi

D = konstante distribusi

n = muatan ion

m = kecepatan flow massa

t = waktu

C = konsentrasi analit dalam tubuh larutan

BAB 3

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

A. Tujuan Penelitian

Penelitian ini termasuk penelitian pengembangan melalui pembuatan elektroda selektif ion lantanum. Dimana telah dibuat orang berbagai elektroda selektif ion lantanum dengan berbagai senyawa aktif dan berbagai metode pengukurannya. Hal yang sudah banyak dikembangkan orang adalah elektroda selektif lantanum dengan metode potensiometri. Metode ini memang cukup selektif, namun sensitifitasnya kurang maksimal. Sedangkan metode voltametri umumnya mempunyai sensitifitas yang tinggi. Maka dari itu perlu dikembangkan dan dikombinasikan pengembangan elektroda lantanum dengan metode voltametri.

Tujuan utama penelitian ini adalah mengembangkan metode analisis unsur tanah jarang khususnya unsur lantanum dalam mineral pasir monasit. Namun untuk memperjelas cakupan dan area kerja maka perlu adanya pembatasan masalah sebagai berikut :

1. Pengembangan metode analisis adalah dengan cara differensial anodic stripping voltametri
2. Jenis elektroda yang dikembangkan adalah jenis membran padat pasta karbon dengan matrik parafin dan karbon aktif serta ionofor 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride (MBTH).
3. Karakterisasi elektroda dilakukan dengan cara stripping voltametri dan dengan analisis SEM.
4. Aplikasi sampel dilakukan untuk analisis lantanum dalam pasir monasit dari Bangka Belitung.

Sehingga yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana pengembangan dan pembuatan elektroda selektif ion (ESI) lantanum sebagai elektroda kerja, untuk analisis logam lantanum
2. Bagaimana mengkarakterisasi elektroda selektif ion lantanum secara differensial anodic stripping voltametri dan analisis permukaan elektroda dengan SEM.
3. Bagaimana kinerja elektroda selektif ion lantanum untuk analisis jika dibandingkan dengan dengan metode standar dengan instrumen modern lain

(ICP-AES) dan sekaligus aplikasinya untuk analisis lantanum dalam pasir monasit.

B. Manfaat Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam usaha mencari cara analisis logam tanah jarang khususnya logam lantanum. Sebagai salah satu unsure yang mempunyai fungsi strategis dan mafaat tinggi dalam dunia industry elektronika dan bahan oftis serta bahan konduktor lantanum, maka logam lantanum menjadi sangat penting. Di Indonesia meskipun kecil kelimbahan bahan ini di alam misalnya yang terdapat di pasir monasit di Bangka Belitung. Dengan demikian maka penelitian ini akan memberikan manfaat dalam menemukan dan mengukur kandungan logam lantanum di dalam bahan alam mineral Indonesia. Sehingga akan memberikan informasi tentang potensi logam di Indonesia.

C. Target Penelitian

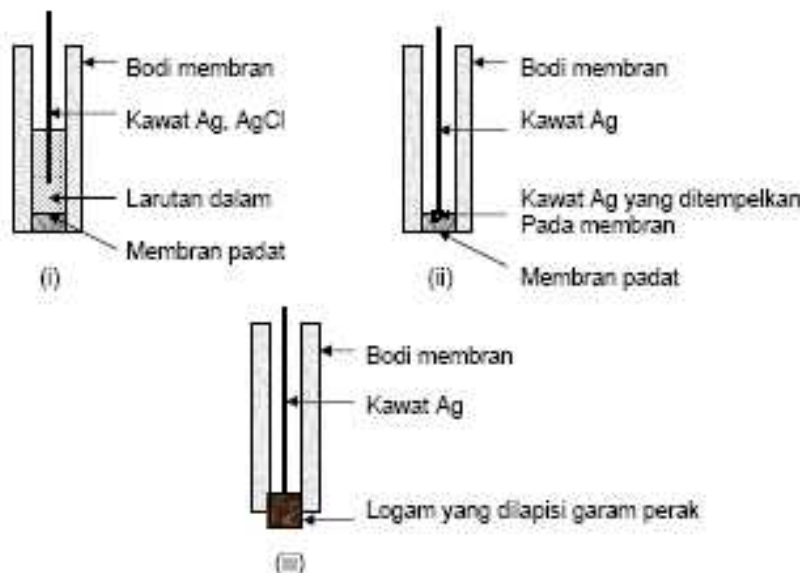
Target penelitian tahun pertama berupa seminar Internasional sudah dapat dilakukan, yaitu pada tanggal 17-21 Agustus 2013, ketua Tim Dr. Suyanta mempresentasikan makalah dengan judul “*Preparation and Characterization Lanthanum(III) MBTH Carbon Paste Working Electrode by Differential Stripping Voltametry*” pada seminar ISEAC (International Symposium on Electroanalytical Chemistry) ke 14 di Changchun China. Target sisa penelitian tahun kedua adalah menulis dalam jurnal internasional yang penelitiannya dari data akhir tahun pertama dan tahun kedua.

BAB 4

METODE PENELITIAN

A. Rencana/Disain Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini pada prinsipnya adalah untuk mengembangkan metode analisis ion lantanum melalui pembuatan dan pengembangan elektroda selektif ion lantanum. Pengembangan metode analisis menggunakan metode voltametri. Rancangan pengembangan elektroda lantanum adalah jenis elektroda membran padat, dengan bentuk elektroda tabung. Rancangan bentuk elektroda yang bermacam-macam sesuai pada gambar 4, maka jenis atau bentuk elektroda yang dipilih adalah elektroda pada gambar 6.



Gambar 6. Macam-macam rancangan elektroda membran

Rancangan elektroda yang dipilih merupakan bentuk yang paling sederhana (simple), praktis, tidak mudah rusak dan mudah membuatnya. Alasan-alasan tersebut maka jenis ini yang dipilih.

Dengan model elektroda selektif ion lantanum ini akan dikembangkan cara analisis voltametri khususnya teknik absorptive anodic stripping voltametri. Hal ini dilakukan karena unsure lantanum sukar mengalami reaksi redoks, maka sistem kesetimbangan dengan senyawa aktif dalam membran merupakan pilihan yang paling rasional. Teknik voltametri ini dipilih karena cara ini umumnya diperoleh hasil analisis dengan tingkat ketelitian yang sangat tinggi, yang notabene dapat mencapai nilai per

trilyun molar. Hal ini akan sangat sesuai dengan keadaan bahwa unsure tanah jarang kelimpahannya di alam sangat kecil(*trace*).

B. Langkah-langkah Penelitian

Adapun langkah-langkah penelitian adalah sebagai berikut:

1. Pembuatan elektroda lantanum.

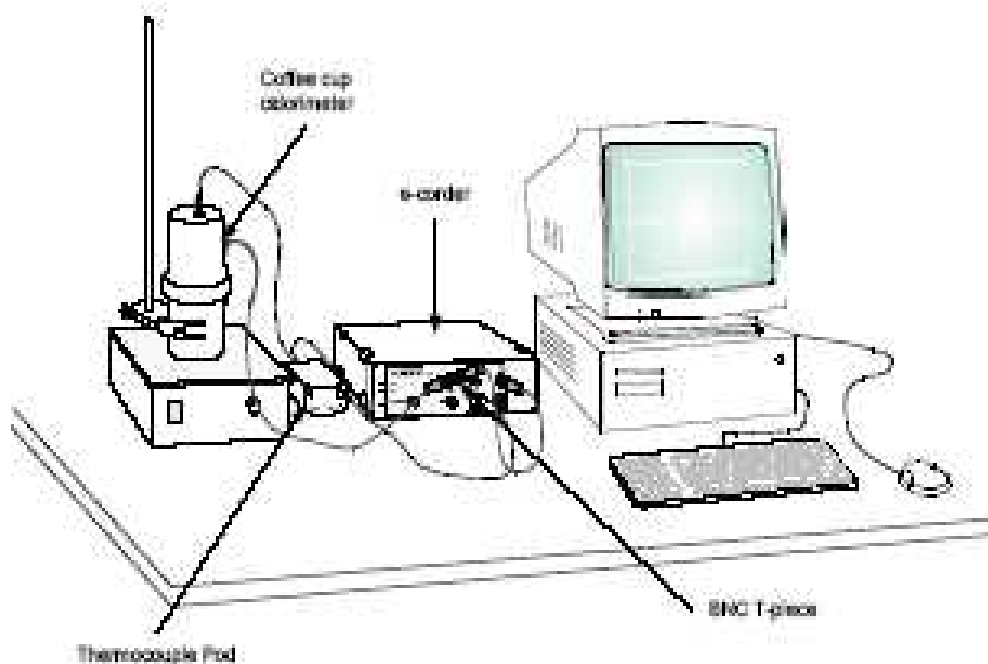
Elektroda dibuat dengan tahapan sebagai berikut :

- a. Menyiapkan tabung elektroda, berupa kabel teflon dengan diameter lubang $\pm 0,4$ cm. Pada bagian dalam dimasukkan kabel koaksial tembaga yang ujungnya, terdapat kawat tembaga yang terbuka.
- b. Langkah berikutnya adalah membuat campuran membrane, dimana membrane terdiri dari tiga komponen yaitu karbon aktif, paraffin dan senyawa katif MBTH. Pada tahap awal adalah menimbang bahan-bahan tersebut dengan komposisi bahan aktif MBTH 10, 20, 30 dan 40 %. Ketiga bahan yang sudah ditimbang dicampurkan pada cawan keramik, kemudian dipanaskan/dilelehkan. Selama pelelehan campuran diaduk hingga homogen. Setelah homogeny campuran dibiarkan agak dingin (dalam keadaan masih lembek siap untuk dipastakan).
- c. Pasta bahan membrane dimasukkan pada lubang ujung elektroda, sambil ditekan/dimampatkan dan dibiarkan hingga kering dank keras. Setelah keras ujung elektroda dihaluskan (dipolis), dengan menggunakan amplas paling halus dan dilanjutkan dengan diampas pakai kertas HVS. Hasilnya ujung elektroda kelihatan tampak halus dan mengkilat.
- d. Elektroda yang sudah jadi siap digunakan dan sebelum digunakan elektroda direndam dalam larutan $\text{La}^{3+} 10^{-3}$ M beberapa saat (setengah jam).

2. Karakterisasi elektroda

Karakterisasi elektroda dilakukan dengan 2 cara (taha). Tahap pertama karakterisasi dilakukan dengan uji SEM elektroda. Permukaan elektroda yang sudah dipolis difoto SEM dengan pembesaran 10.000 kali. Foto SEM ini untuk mengetahui kemampuan kualitatif elektroda untuk berkeseimbangan antara La^{3+} dalam larutan dengan La di permukaan elektroda (yang terabsorp) oleh senyawa MBTH.

Karakterisasi elektroda kedua adalah dengan mempelajari karakter spektra voltamogram dengan alat voltametri. Alat yang digunakan adalah voltametri EDAC. Rangkaian alat selengkapnya mulai dengan komposisi matrik membran, hingga mencari parameter scanning (pengaturan potensial dan arus) yang menghasilkan peak yang baik.



Gambar 7 : Skema alat voltametri

Mekanisme dasar karakterisasi elektroda lantanum dengan voltametri adalah diawali dengan penentuan (mencari) nilai potensial spesifik dari reaksi adsorbs lantanum yang menimbulkan arus difusi. Maka akan diperoleh grafik hubungan yang karakteristik antara arus dan potensial, yang mana pada proses reaksi tersebut akan timbul puncak (peak).

3. Rancangan analisis secara voltametri

Sistem pengukuran lantanun dengan tipe absorptive anodic stripping voltametri dengan instrumen pokok 1 set sistem elektroda (yang terdiri tiga buah elektroda yaitu : *lanthanum working electrode*, *reference electrode silver/silver chloride*, and *auxiliary electrode platinum metal*). Potensiostat sebagai pengatur potensial sel dan e-calculating yang dihubungkan dengan PC adalah dua bagian lain dari instrumen ini. (lihat gambar 8).

BAB 5

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Persiapan

Penelitian ini merupakan penelitian tahun pertama, maka persiapan pertama adalah penyusunan proposal dan presentasi setelah dinyatakan lolos tahap desk evaluasi. Setelah pengumuman bahwa penelitian ini didanai maka kami langsung mengadakan koordinasi tim peneliti, termasuk juga mahasiswa dan staf administrasi yang akan terlibat.

Langkah berikutnya adalah persiapan untuk melaksanakan penelitian dengan mencari berbagai bahan. Mulai bahan artikel tambahan dan juga bahan-bahan kimia yang diperlukan. Ada beberapa bahan yang di Lab Kimia UNY ada maka kita koordinasikan dengan pihak Lab Kimia namun juga ada beberapa bahan kimia yang harus di beli di Agent Toko Kimia. Selain itu beberapa bahan juga kita cari dari berbagai kerjasama dengan pihak lain, seperti tabung teflon dari Prof. Ilyas UPSI Malaysia, bahan karbon aktif dari Prof Gustam Pari dari Pusat Penelitian kehutanan Deptan RI. Persiapan juga dilakukan terhadap instrumen yang akan dipakai dalam penelitian ini. Yaitu instrumen pokoknya adalah EDAQ Voltametry, dan beberapa instrumen pendukung baik yang ada di UNY maupun dari instansi lain.

Persiapan lain juga dilakukan misalnya penataan tempat penelitian, administrasi dan cara pencatatannya. Dokumentasi dan keuangan juga dipersiapkan karena biasanya dana penelitian agak terlambat, jadi tim menyiapkan lebih awal agar pelaksanaan penelitian sesuai jadwal.

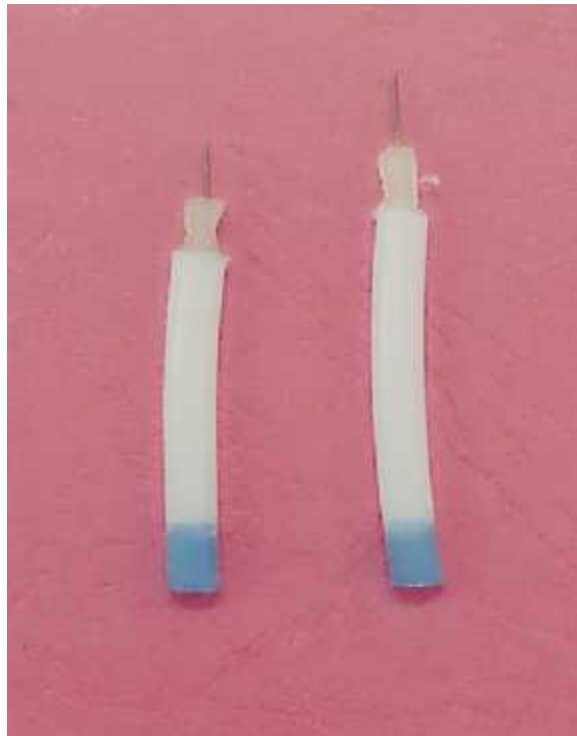
B. Pelaksanaan dan hasil penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan selama sekitar 8-10 bulan, dengan berbagai tahapan. Tahap setelah persiapan awal menyiapkan dan membuat elektroda selektif ion. Adapun desain elektroda meliputi elektroda membran padat berbasis komposit grafit dan parafin. Langkah pembuatannya adalah dengan mencampurkan grafit, parafin dan MBTH pada berbagai komposisi, kemudian dicampur dan dilelehkan. Setelah homogen dipastakan pada permukaan ujung tabung elektroda, dibiarkan hingga kering kemudian dipolish(dihaluskan dengan penghalus amplas halus dan kertas gosok). Berikut contoh komposisi bahan membran padat yang dibuat :

- MBTH 20,0 mg (10 %)
- PARAFIN 89,8 mg (40 %)
- Graphite 90,2 mg (40 %)

Komposisi tersebut adalah untuk MBTH 10 %. Pada penelitian ini juga dibuat jumlah MBTH yang bervariasi yaitu 10 %, 20 %, 30 % dan 40 %.

Adapun bentuk elektroda yang coba dikembangkan adalah bentuk tabung bundar dan tabung kerucut yang dapat dilihat pada gambar 9 berikut :



Gambar 9: Bentuk Tabung elektroda

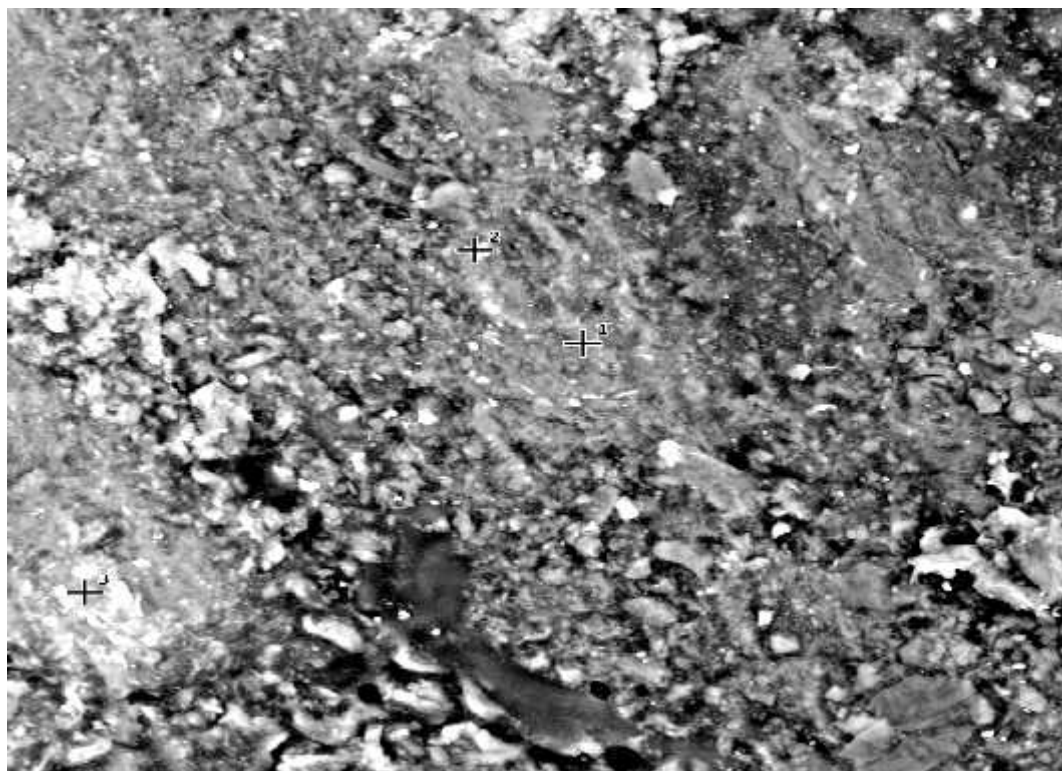
Tahap berikutnya adalah dilakukan uji coba dan karakterisasi elektroda selektif ion lantanum tersebut. Sebuah fungsi elektroda berjalan jika ada keseimbangan antara lantanum di tubuh larutan dan di permukaan elektroda. Lantanum di dalam larutan adalah lantanum dalam sampel dan lantanum di permukaan elektroda adalah lantanum yang didepositkan pada elektroda. Karena lantanum tidak mengalami (sulit mengalami reaksi redoks) maka proses depositnya adalah berdasarkan reaksi absorpsi pada permukaan elektroda melalui reaksi kompleksasi antara lantanum dengan ligan MBTH. Proses deposit dilakukan dengan sistem voltametri teknik absorptive anodic voltametri.

Untuk melakukan proses deposit maka harus disiapkan larutan lantanum dengan konsentrasi tertentu. Untuk itu pada penelitian ini diawali dengan pembuatan larutan

$\text{La}(\text{Cl})_3$ 0,1 M dari kristal $\text{La}(\text{Cl})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dengan perhitungan secara stoikiometri ditimbang dalam jumlah tertentu kemudian dilarutkan dengan akuabidest dalam labu takar hingga volume tertentu. Larutan $\text{La}(\text{Cl})_3$ 0,1 M tersebut kemudian diencerkan hingga konsentrasi 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} , 10^{-11} , dan 10^{-12} M secara berturut-turut dengan akuabidest.

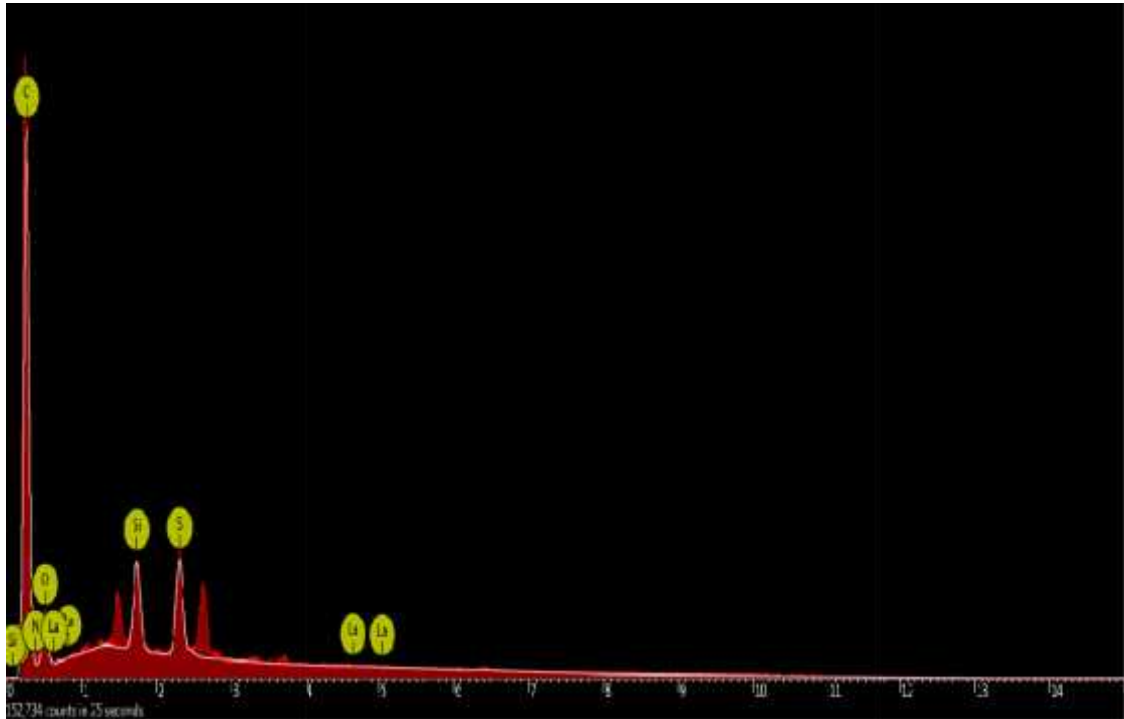
Elektrodeposisi lantanum pada permukaan elektroda dilakukan dengan cara voltametri abspsi anodic dengan potensial selusur -1 sampai 1 Volt, arus 50 nA, waktu 2 - 5 menit dan kecepatan selusur 50 mV/menit. Deposisi ini diyakini bahwa lantanum akan ada yang bermigrasi menuju permukaan elektroda yang kita sebut deposit. Bukti bahwa lantanum telah terdepositkan ke permukaan elektroda dinyatakan melalui karakterisasi elektroda. Dalam penelitian ini elektroda dikarakterisasi dengan dua cara, yaitu dengan uji SEM dan stripping voltametri.

Uji SEM dilakukan untuk sejumlah elektroda yang sudah dilakukan deposit. Analisis SEM PNOM-SEM 2000. Dari foto SEM sejumlah sampel didapatkan contoh hasil foto sebagai berikut :



Gambar 10. Contoh Foto SEM permukaan elektroda lantanum

Dari gambar tersebut ditandai atom-atom lantanum pada permukaan elektroda dengan kode (+1), (+2) dan (+3). Gambar tersebut diperkuat dengan adanya data sinyal atom atom yang ada pada permukaan elektroda yang dapat dilihat pada gambar 11.



Gambar 11: Spektra atom-atom dengan SEM

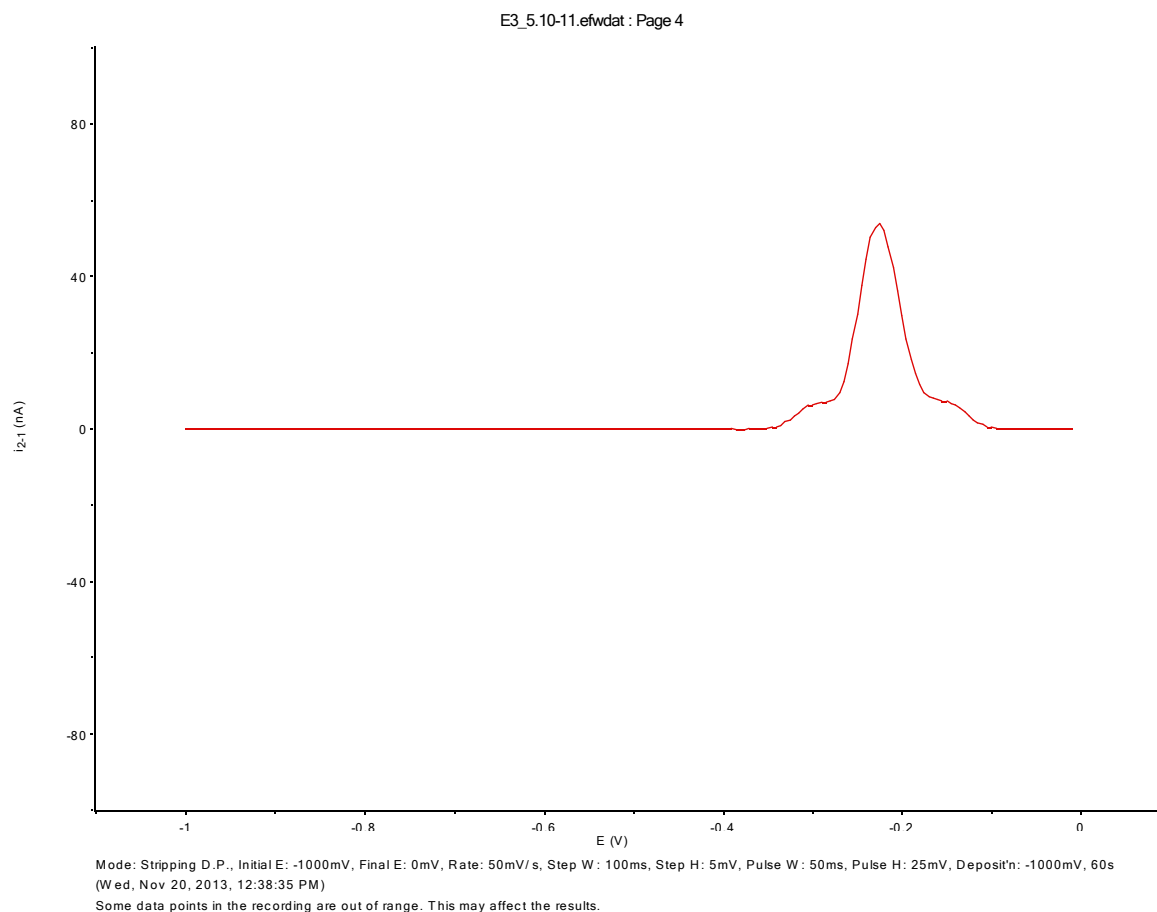
Secara kuantitatif keberadaan unsur-unsur tersebut dilaporkan dengan analisis hasil perhitungan dengan program PNOM-SEM EDAC yang hasilnya ditabulasi sebagai berikut.

Tabel 4 : Hasil perhitungan prosentasi unsure dari data SEM

	Weight percentage	Certainty
C	43.6 %	99.4 %
O	40.7 %	97.8 %
S	7.9 %	98.5 %
Si	6.1 %	98.4 %
La	1.6 %	29.7 %
N	0.0 %	100.0 %

Dari data tersebut jumlah lantanum pada spot-spot daerah yang terfoto terhitung dengan jumlah relatif 1,6 %. Jadi dapat disimpulkan bahwa lantanum terdepositkan pada permukaan elektroda yang dibuat dengan sistem ini.

Karakterisasi berikutnya adalah dilakukan dengan alat voltametri yang terdiri dari tiga bagian alat yaitu, sistem elektroda, potensiostat dan alat pembaca. Dengan alat tersebut pada bagian sistem elektroda dipakai elektroda pembanding Ag/AgCl dan elektroda pendukung kawat platina. Melalui pengukuran arus pada saat stripping voltametri pada konsisi tertentu akan dideteksi adanya lantanum pada permukaan elektroda. Jika lantanum terstripping (terlepas kembali) pasti akan muncul arus puncak karena perpindahan materi dari permukaan elektrodamenuju larutan kembali. Berikut adalah contoh data larutan lantanum yang sudah di depositkan kemudian distripping, yang secara pembacaan differensial stripping diperoleh contoh data grafik sebagai berikut.

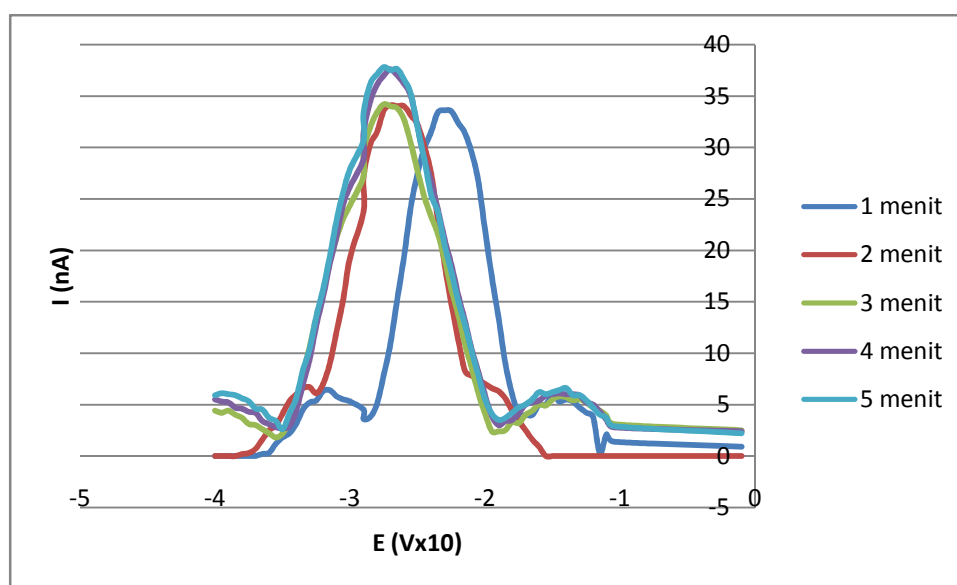


Gambar 12. Spektra voltamogram logam lantanum

Dari gambar tersebut, adanya puncak yang spesifik di daerah -0,4 Volt menunjukkan adanya arus puncak akibat adanya pelepasan lantanum dari permukaan elektroda. Jadi dapat disimpulkan bahwa proses tersebut sesuai dengan persamaan Ilkovich, bahwa adanya hubungan antara arus puncak dengan jumlah zat (lantanum) dalam permukaan larutan dan di permukaan elektroda. Dengan puncak itu pula menunjukkan adanya lantanum dalam larutan.

Kualitas dan karakter peak pada teknik absorptive anodic stripping voltametri sangat ditentukan oleh beberapa variabel, antara lain variabel waktu deposisi, kecepatan waktu pembacaan (scan rate), dan range arus. Masing-masing variabel dipelajari dan dicatat datanya berikut.

Pengaruh waktu deposisi, dicari dengan memvariasi waktu pengendapan (adsorpsi) selama 1, 2, 3, 4 dan 5 menit (60, 120, 180, 240 dan 300 detik). Hasil pembacaan data voltamogram pembacaan arus sebagai fungsi potensial selengkapannya dapat dilihat pada lampiran 1. Dari data tersebut jika dibuat grafik hubungan untuk setiap perubahan waktu deposisi adalah sebagai berikut:

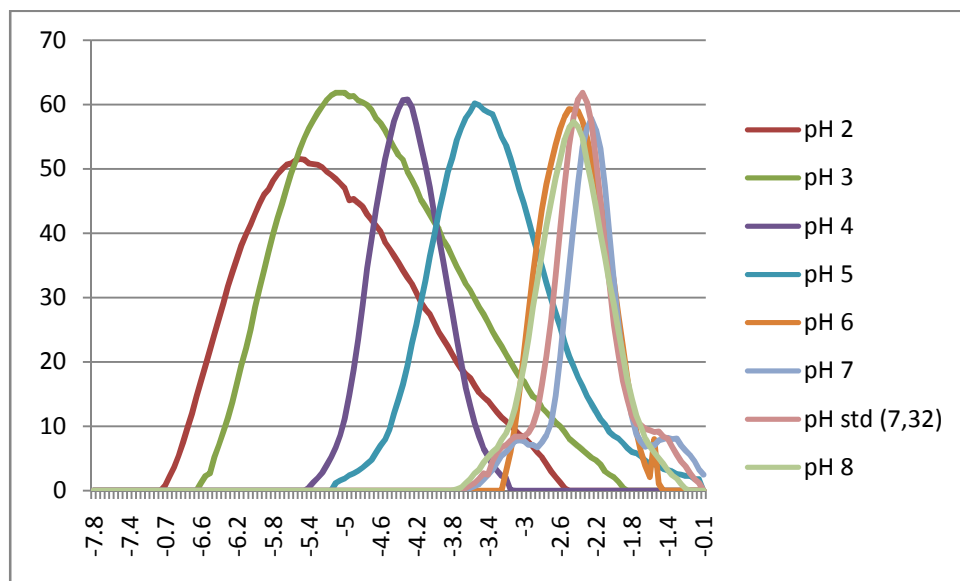


Gambar 13 : Grafik arus puncak sebagai fungsi waktu deposisi

Dari grafik tersebut tampak bahwa pada waktu 1 menit hingga tiga menit diperoleh nilai arus yang relative sama. Pada waktu 4 dan 5 menit nilai arus menjadi lebih tinggi. Sedangkan nilai arus yang bagus pada daerah sekitar -2,25 Volt. Jadi pada waktu deposisi

1 menit menjadi pilihan dan kondisi yang dianggap baik, sekaligus dengan waktu deposisi yang tidak terlalu lama, waktu analisis lebih cepat.

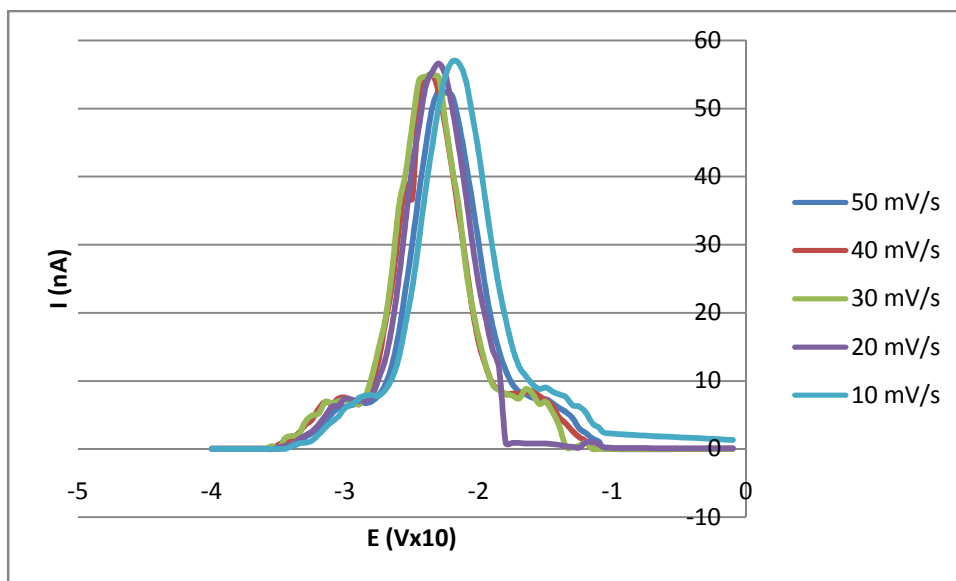
Pengaruh pH larutan terhadap nilai arus puncak deposisi dicari dengan cara memvariasi pH larutan mulai pH 8 hingga pH 1. Data pengamatan arus diffusi pada berbagai pH larutan dapat dilihat pada lampiran 2. Dari data tersebut kemudian dibuat grafik hubungan antar arus dan potensial, yang hasilnya dapat dilihat pada gambar 14 berikut.



Gambar 14 : Grafik Pengaruh pH larutan pada berbagai pembacaan arus difusi

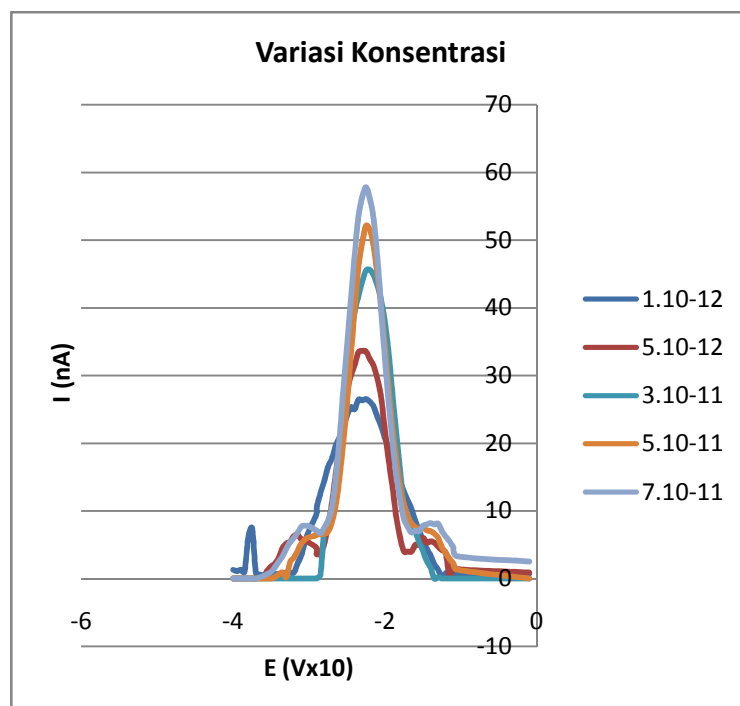
Berdasarkan grafik pada gambar 14 , tampak bahwa nilai arus relatif konstan pada berbagai pH, namun dengan penurunan pH potensial deposisi menjadi lebih negatif. Nilai yang cukup stabil arus dan potensialnya diperoleh pada range pH antara 6 – 8. Hasil ini menjadi sangat baik dimana pengukuran sampel cukup dilakukan pada daerah pH netral saja.

Kecapatan waktu pembacaan (scan rate) merupakan variabel kecepatan pembacaan arus sebagai fungsi potensial. Makin besar nilai scan rate maka makin cepat pembacaan datanya. Pada penelitian ini ditentukan variasi scan rate mulai 50, 40, 30, 20 dan 10 mV/detik. Data selengkapnya kecepatan waktu pembacaan arus sebagai fungsi potensial dapat dilihat pada lampiran 3. Adapun grafik hubungan untuk setiap perubahan waktu deposisi dapat dilihat pada gambar 15 berikut:



Gambar 15 : Grafik arus puncak sebagai fungsi scan rate

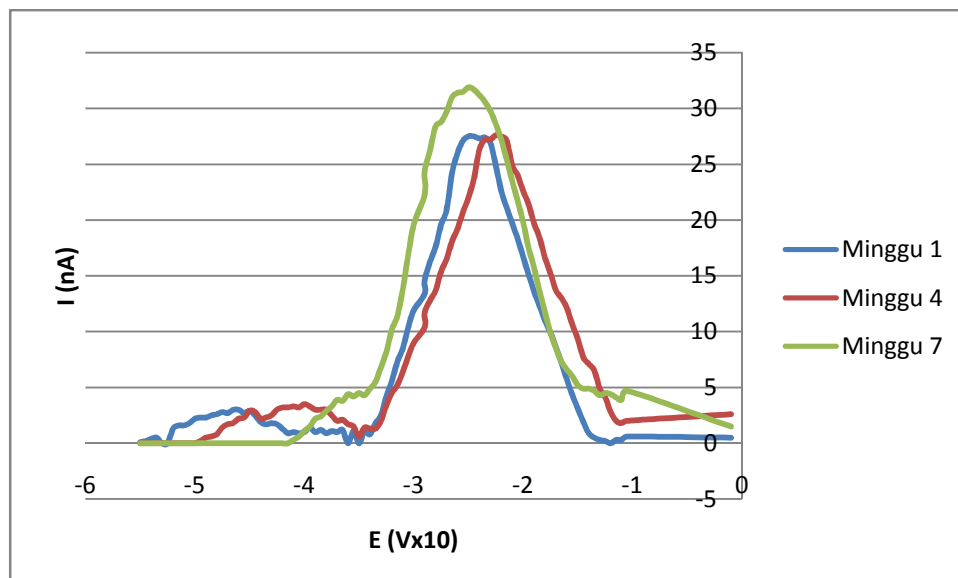
Pengaruh konsentrasi larutan lantanum, dicari dengan memvariasi konsentrasi La^{3+} 1×10^{-12} M, 5×10^{-12} M, 3×10^{-11} M, 5×10^{-11} dan 7×10^{-11} M. Data selengkapnya pembacaan arus sebagai fungsi konsentrasi lantanum dapat dilihat pada lampiran 4. Adapun grafik hubungan untuk setiap perubahan konsentrasi terhadap arus diffuse dapat dilihat pada gambar 16 berikut:



Gambar 16 : Grafik arus puncak sebagai fungsi konsentrasi lantanum

Berdasarkan data pada lampiran 4 dan gambar 15, tampak bahwa jika konsentrasi larutan lanthanum diubah maka arus juga berubah. Makin besar konsentrasi lanthanum makin besar nilai arus. Nilai arus juga terjadi pada puncak di daerah potensial $-0,225$ volt. Ini menunjukkan bahwa karakter puncak sesuai dengan puncak spesifik lanthanum. Sedangkan tinggi puncak menunjukkan kuantitas dari lanthanum.

Pengaruh waktu hidup elektroda terhadap pengukuran arus diffuse dipelajari dengan mengukur elektroda lanthanum sebagai fungsi waktu pemakaian. Fungsi waktu ang digunakan mulai 1 minggu hingga 7 minggu (satu setengah bulan). Data hasil pengukuran arus selengkapnya dapat dilihat pada lampiran 5. Dari data tersebut kemudian dibuat grafik hubungan arus dan potensial pada berbagai waktu diperoleh dan dapat dilihat pada gambar 17 berikut.



Gambar 17 : Grafik hubungan arus diffuse dan potensial pada berbagai waktu hidup elektroda

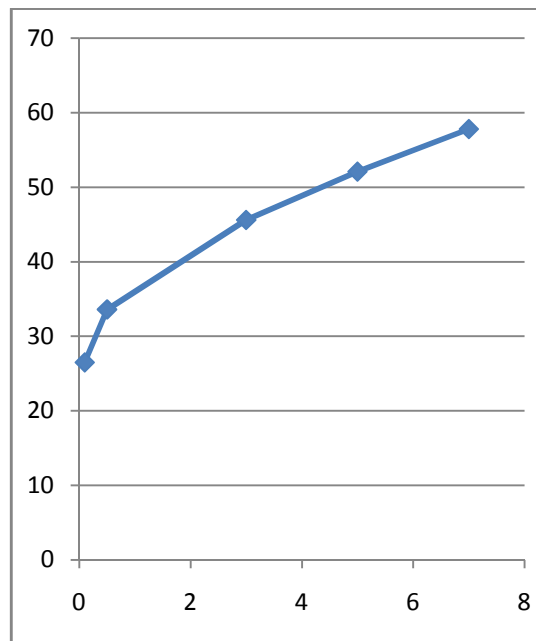
Dari grafik di atas dapat diketahui bahwa hingga waktu 7 minggu elektroda masih memberikan respon yang cukup bagus.

Berdasarkan nilai-nilai pengukuran arus pada berbagai variabel, maka pada prinsipnya adalah mencari hubungan antara arus diffuse dan konsentrasi larutan lanthanum. Hal ini karena dasar analisis kimia dengan persamaan Ilkovic, ada hubungan antara arus diffuse dan konsentrasi. Nilai hasil pengamatan pada lampiran 4 didapatkan nilai arus puncak pada berbagai konsentrasi, yang hasilnya terangkum pada tabel 5 berikut.

Tabel 5. Nilai arus puncak (diffuse pada berbagai konsentrasi)

No.	Konsentrasi larutan standar lantanum (M)	Arus (nA)
1	1.10^{-12}	26.5
2	5.10^{-12}	33.6
3	3.10^{-11}	45.6
4	5.10^{-11}	52.1
5	7.10^{-11}	57.8

Berdasarkan data pada table 5 tersebut kemudian dibuat grafik hubungan antara konsentrasi lantanum dan arus akan diperoleh grafik sebagai berikut.



Gambar 18. Hubungan antara konsentrasi lantanum ($M \times 10^{12}$) dan arus

Dengan grafik tersebut dan dengan perhitungan secara statistik program regresi linier diperoleh hubungan antara arus dan konsentrasi sesuai persamaan $Y = 4,3 \times 10^{11} X + 29,71$ dan koefisien garis regresi sebesar 0,98. Nilai tersebut jika dibandingkan dengan r tabel, ternyata lebih besar maka pasti hubungannya linier antara konsentrasi dan arus diffusi. Hubungan ini dapat dipakai dalam analisis kuantitatif untuk penentuan konsentrasi lantanum dalam sampel. Sehingga sistem ini dapat dipakai dengan baik untuk analisis lantanum dalam larutan. Dari Grafik itu juga maka daerah linier terkecil pada nilai 5.10^{-12} M. Dengan demikian elektroda ini akan dapat dipakai dengan baik untuk mengukur konsentrasi lantanum di daerah/orde sekitar 10^{-12} M – 10^{-11} M.

BAB 6

RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

Pengembangan elektroda selektif ion lanthanum system membrane padat dengan senyawa aktif 3-methyl-2-hydrazinobenzothiazole hydrochloride (MBTH) telah dilakukan melalui penelitian ini. Kemampuan elektroda sebagai alat uji analisis lanthanum dicari dengan teknik voltametri absopsi, melalui pencarian kondisi optimal analisis. Kondisi tersebut antara lain potensial deposisi – 0,225 volt, range arus 100 nA, scan rate 50 mV/detik, waktu deposit 60 detik, pH antara 6 – 8, dan stabil dalam beberapa bulan. Elektroda mempunyai hubungan korelasi yang baik antara konsentrasi dan arus pada daerah konsentrasi yang rendah yaitu untuk orde 10^{-12} – 10^{-11} M. Dengan tingkat korelasi sesuai persamaan regresi $Y = 4,3 \times 10^{11} X + 29,71$ dan koefisien regresi 0,98. Maka elektroda ini akan dapat digunakan untuk analisis lanthanum dalam jumlah yang sangat kecil (trace).

Untuk menguji kemampuan elektroda selektif ion lanthanum ini akan dilakukan penelitian lanjutan tahun kedua. Hal ini karena pada tahun pertama ini kemampuan respon elektroda lanthanum baru menggunakan larutan standar. Maka perlu diujikan untuk larutan sampel. Untuk mengarah ke hal tersebut maka pada tahun kedua akan dilakukan uji kemampuan elektroda merespon ion lanthanum dengan mengaplikasikan system pada elektroda selektif tersebut untuk analisis ion logam lanthanum dalam sampel pasir monasit dari Bangka Belitung. Sekaligus untuk menguji keakuratan metode yang dikembangkan akan dilakukan uji banding dengan teknik analisis modern yang lain yaitu dengan analisis dengan ICP-AES. Maka tahapan pada tahun kedua adalah :

1. Mengfixkan kondisi analisis untuk elektroda dengan kondisi optimumnya
2. Preparasi sampel pasir monasit Bangka Belitung
3. Analisis sampel ion lanthanum dengan teknik absorptive anodic stripping voltametri
4. Uji lanthanum dalam pasir monasit dengan ICP-AES
5. Membandingkan hasil kedua uji

BAB 7

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Telah berhasil dikembangkan elektroda selektif ion lanthanum system membrane padat dengan senyawa aktif 3-methyl-2-hydrazinobenzothiazole hydrochloride (MBTH). Kemampuan dan karakter elektroda diuji dengan tes permukaan membrane dengan alat PHENOM SEM dan dengan teknik adsorptive anodic stripping voltametri.

Kemampuan elektroda sebagai alat uji analisis lanthanum dicari dengan teknik voltametri absorpsi, melalui pencarian kondisi optimal analisis. Kondisi tersebut antara lain potensial deposisi – 0,225 volt, range arus 100 nA, scan rate 50 mV/detik, waktu deposit 60 detik, pH antara 6 – 8, dan stabil dalam beberapa bulan. Elektroda mempunyai hubungan korelasi yang baik antara konsentrasi dan arus pada daerah konsentrasi yang rendah yaitu untuk orde $10^{-12} - 10^{-11}$ M. Dengan tingkat korelasi sesuai persamaan regresi $Y = 4,3 \times 10^{11} X + 29,71$ dan koefisien regresi 0,98. Maka elektroda ini dapat digunakan untuk analisis lanthanum dalam jumlah yang sangat kecil (trace).

B. Implikasi dan Saran

Implikasi dari penelitian ini adalah penerapannya dalam eksplorasi mineral tanah jarang. Hal ini dalam rangka meningkatkan daya saing dan nilai tambah sumber mineral di tanah air. Namun demikian penelitian ini masih ada beberapa kekurangannya. Oleh sebab itu beberapa saran yang diberikan :

1. Perlu adanya biaya untuk tahun berikutnya
2. Kerjasama tim dengan melibatkan mahasiswa akan meningkatkan tagihan
3. Tambahan peralatan dan mempermudah peminjaman

DAFTAR PUSTAKA

- Agawal J.K., Shabani M.B., Palmer M.P., dan Ragnar S.D., (1996), Determination of the rare earth elements in aqueous samples at sub ppt levels by ICP-MS and slow injection ICP-MS, *Analytical-Chemistry*, 4415-4423.
- Anonim, (1988), *Analytical method for Atomic Absorption Spectrophotometer, AA100*, Perkin Elmer, New York.
- Chang C.A. dan Michael E.R., (1983), Metal complex formation with 1,10-Diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecane-N,N'-diacetic acid. An approach to potential lanthanide ion selective reagent, *Analytical Chemistry*, 22, 3866-3869.
- Choudhury D.A, Ogata T. dan Kamato S., (1996), Samarium (III) selective electrodes using neutral bis (thiaalkylxanthato)alkanes, *Analytical Chemistry*, 68, 366-378.
- David K Gosser Jr, (1993), *Cyclic Voltammetry*, VCH Publisher Inc, New York.
- Diaz, M.T. dan Bakker, E., (2001), Effect of lipophilic ion-exchanger leaching on the detection limit of carrier-based ion-selective electrodes, *Analytical Chemistry*, 73, 5582-5589.
- Ganjali M.R., Rezapour M., Pourjavid M.R., dan Haghgoo S., (2004), ppt levels detection of samarium (III) with a coated graphite sensor based on an antibiotic, *Analytical Sciences*, 20, 1007-1011.
- Ganjali M.R., Norouzi P., Shamsolahrari L., dan Ahmadi A., (2005), *PPb levels monitoring of lanthanum by a novel PVC-membrane sensors based on 4-methyl-2-hydrazinobenzothiazole*, www.sciencedirect.com.
- Houk, R.S., Fassel, F.A., Flesch, G.D., dan Svec H.J., (1980), Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace element, *Analytical Chemistry*, 52, 2283-2289.
- Lakshminarayanan N., (1990), Selectivity of ion sensing electrodes, in *Ion sensing Electrode and electrochemical instrumentation, Chapter 1*, Santhanam, Editor, World Scientific, Singapore.
- Mardiana, U., (2004) Pemungutan Cerium dari Mineral Monasit dengan Teknik Bertingkat Membran Cair Berpendukung, *Tesis Program Pascasarjana*, Institut Teknologi Bandung.
- Purwadi Kasino Putro, (2010), *Pembuatan Serbuk Thorium Oksida dari Pasir Monasit Sebagai Bahan Bakar Nuklir*, Laporan Riset PTBBKN Batan, Jakarta.

- Shibata, N., Fudagawa, N., dan Kubota, M., (1991), Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination of rare earth elements by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 63, 636-640.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., dan Nieman, T.A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis: Fifth Edition*, Sounders College Publising, Philadelphia.
- Sukeri Anandhakumar, Jayaraman Mathiyarasu, Kanala Lakshmi Narasimha Phani, Venkataraman Yegnaraman, (2011), Simultaneous Determination of Cadmium and Lead Using PEDOT/PSS Modified Glassy Carbon Electrode, *American Journal of Analytical Chemsitry*, 2, 470-474.
- Suyanta, (2010), Studi Kompleksasi Lantahun Dengan Senyawa Makrosiklis dan Karakterisasi Sebagai Elektroda Selektif Ion Lantanum Untuk Analisis Lantanum Dalam Mineral Monasit, Laporan Penelitian, UNY: Yogyakarta.
- Suw Young L, Lae Hyun Shin dan Myung Hoon Kim, (2003), Square wavw adsoptive Stripping Voltammetric Analysis for Zinc on a Bismuth-Coated Glassy Carbon Electrode, *Georgia Journal of Science*, 61,2 107-116.
- Zolotov, Y.A., (1998), *Macrosyclic Compound in Analytical Chemistry*, New York: John Willey and Sons.
- Wang J., (2000), *Analytical Elektrochemistry*, New York: John Willey and Sons.

Lampiran 1: Data arus difusi pada berbagai waktu deposisi

	Nilai arus (nA) pada berbagai waktu deposit				
E (voltx10)	1 menit	2 menit	3 menit	4 menit	5 menit
-4	0	0	4.4	5.5	5.9
-3.95	0	0	4.2	5.3	6.1
-3.9	0	0	4.4	5.2	6
-3.85	0	0	4	4.7	5.9
-3.8	0	0.2	3.7	4.6	5.6
-3.75	0	0.3	3.1	4.3	5.3
-3.7	0	0.7	3	4.2	4.6
-3.65	0.2	1.6	2.6	3.4	4.5
-3.6	0.3	2.5	2.2	3.1	3.7
-3.55	1.2	3	1.8	2.8	3.4
-3.5	1.8	4.1	2.2	2.7	2.6
-3.45	2.2	5.3	3.4	2.9	4.1
-3.4	3.1	6	5.5	4.4	5.6
-3.35	4.5	6.6	8	6.9	8.3
-3.3	5.2	6.7	10.6	9.4	10.4
-3.25	5.4	6.1	13.5	12.7	13.6
-3.2	6.3	7	16	15.5	16.2
-3.15	6.4	9	18.9	18.7	19.4
-3.1	5.8	12.1	21.2	21.4	22.9
-3.05	5.5	15.3	23.1	24.5	25.7
-3	5.3	19.3	24.4	26.2	27.9
-2.9	4.5	23.8	27.2	28.9	30.7
-2.9	3.6	27.2	29.7	31.5	33.4
-2.85	3.8	30.3	32	34.5	36.2
-2.8	5.1	31.5	33.4	36.1	37.1
-2.75	7.9	33.6	34.2	37	37.8
-2.7	11	34.1	34	37.6	37.5
-2.65	15.3	34	33.8	37	37.6
-2.6	19.4	34	32.7	36.2	36.6
-2.55	24.2	33.1	30.4	35	35.2
-2.5	27.5	32.2	27.7	32	31.9
-2.45	29.9	30.1	25.2	28.9	28.8
-2.4	31.5	27.5	23.3	26.7	25.4
-2.35	33.4	23	21.6	24	23.7
-2.3	33.6	18.6	19.1	21.1	20.5
-2.25	33.5	14.8	16.2	18.6	17.9
-2.2	32.4	11.4	13.8	15.7	15.1

-2.15	31.4	8.3	10.9	13.2	12.8
-2.1	29.5	7.8	8.6	10.4	10.2
-2.05	26.7	7.4	6.1	8.2	7.8
-2	21.9	7	4.1	5.9	5.5
-1.95	17.4	6.6	2.4	3.9	4.1
-1.9	13.4	6.3	2.4	3	3.5
-1.85	9	5.6	2.5	3.4	3.7
-1.8	6	4.4	3.3	3.5	4.2
-1.75	4	3.4	3.2	4.2	4.7
-1.7	4	2.5	4	5	5
-1.65	4	1.6	4.4	5.2	5.5
-1.6	5	0.9	5	5.4	6.2
-1.55	5	0	4.9	5.9	6
-1.5	6	0	5.5	6	6.2
-1.45	5.3	0	5.8	6.1	6.4
-1.4	5.5	0	5.7	6	6.6
-1.35	5.3	0	5.4	6	5.9
-1.3	4.7	0	5.5	5.9	5.9
-1.25	4.2	0	5.2	5.2	5.4
-1.2	3.8	0	4.7	5	4.7
-1.15	0.3	0	4.4	4.3	4
-1.1	2.1	0	3.9	3.5	3.7
-1.05	1.4	0	3.1	2.8	2.9
-0.1	0.9	0	2.5	2.4	2.2

Lampiran 2: Pengukuran arus diffusi pada berbagai pH larutan

	Nilai arus puncak (nA) bada berbagai pH larutan								
E (Voltx10)	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH std (7,32)	pH 8
-7.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.65	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.6	6.26	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.55	1.35	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.5	22.7	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.45	32.7	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.4	42.3	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.35	52.2	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.3	63.9	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.25	75.9	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.2	90.6	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.15	106	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.1	123	0	0	0	0	0	0	0	0
-7.05	138	0	0	0	0	0	0	0	0
-0.7	153	0.8	0	0	0	0	0	0	0
-6.95	166	2.26	0	0	0	0	0	0	0
-6.9	178	3.65	0	0	0	0	0	0	0
-6.85	186	5.4	0	0	0	0	0	0	0
-6.8	192	7.5	0	0	0	0	0	0	0
-6.75	195	9.8	0	0	0	0	0	0	0
-6.7	197	12	0	0	0	0	0	0	0
-6.65	197	14.6	0	0	0	0	0	0	0
-6.6	197	17	1.2	0	0	0	0	0	0
-6.55	197	19.4	2.3	0	0	0	0	0	0
-6.5	196	21.8	2.7	0	0	0	0	0	0
-6.45	194	24.3	5.2	0	0	0	0	0	0
-6.4	192	26.7	7.1	0	0	0	0	0	0
-6.35	189	29.1	9.1	0	0	0	0	0	0
-6.3	186	31.7	11.3	0	0	0	0	0	0
-6.25	182	33.9	13.7	0	0	0	0	0	0
-6.2	176	36	16.6	0	0	0	0	0	0
-6.15	170	38.1	19.5	0	0	0	0	0	0
-6.1	163	39.8	22.1	0	0	0	0	0	0
-6.05	157	41.3	25	0	0	0	0	0	0
-0.6	151	43	28.5	0	0	0	0	0	0

-5.95	144	44.6	31.4	0	0	0	0	0	0
-5.9	136	46	34.2	0	0	0	0	0	0
-5.85	128	46.8	37.1	0	0	0	0	0	0
-5.8	121	48.1	39.8	0	0	0	0	0	0
-5.75	111	49.1	42.3	0	0	0	0	0	0
-5.7	101	49.9	44.5	0	0	0	0	0	0
-5.65	91.3	50.6	46.9	0	0	0	0	0	0
-5.6	80.9	50.8	49.2	0	0	0	0	0	0
-5.55	72.6	51.3	51	0	0	0	0	0	0
-5.5	63.7	51.5	53	0	0	0	0	0	0
-5.45	54.9	51.4	54.8	0	0	0	0	0	0
-5.4	46.7	50.8	56.3	0.5	0	0	0	0	0
-5.35	37.2	50.7	57.5	1.3	0	0	0	0	0
-5.3	29	50.6	58.7	2	0	0	0	0	0
-5.25	21.4	50.2	59.7	2.8	0	0	0	0	0
-5.2	14.2	49.5	60.7	4	0	0	0	0	0
-5.15	9	49	61.4	5.2	0	0	0	0	0
-5.1	4.9	48.4	61.8	6.7	1.2	0	0	0	0
-5.05	0	47.7	61.8	8.6	1.6	0	0	0	0
-5	0	47	61.8	11.2	1.9	0	0	0	0
-4.95	0	45.1	61.2	14.8	2.4	0	0	0	0
-4.9	0	45.3	61.3	18.8	2.7	0	0	0	0
-4.85	0	44.7	60.6	23.5	3.1	0	0	0	0
-4.8	0	44.1	60.3	28.8	3.6	0	0	0	0
-4.75	0	42.9	59.9	34.6	4.2	0	0	0	0
-4.7	0	42	59.1	39.1	4.8	0	0	0	0
-4.65	0	41.1	57.8	43.8	5.9	0	0	0	0
-4.6	0	40.2	57.1	47.7	7	0	0	0	0
-4.55	0	38.6	56	51.5	7.9	0	0	0	0
-4.5	0	37.6	54.6	54.5	9.5	0	0	0	0
-4.45	0	36.5	53.3	57.4	12	0	0	0	0
-4.4	0	35.4	52.1	59.3	14.2	0	0	0	0
-4.35	0	34.2	51.4	60.7	16.5	0	0	0	0
-4.3	0	33.1	49.5	60.8	19.4	0	0	0	0
-4.25	0	32.1	48.3	59.6	22.9	0	0	0	0
-4.2	0	30.7	46.9	56.8	25.8	0	0	0	0
-4.15	0	29.3	45.2	53.7	29.3	0	0	0	0
-4.1	0	28.2	44.1	50.6	32.6	0	0	0	0
-4.05	0	27.4	42.9	47.1	36.4	0	0	0	0
-4	0	26	41.7	42.9	39.7	0	0	0	0
-3.95	0	24.6	40.6	39.4	43.3	0	0	0	0

-3.9	0	23.5	38.9	35.6	46.3	0	0	0	0
-3.85	0	22.4	37.8	31.6	49.5	0	0	0	0
-3.8	0	21.2	36.3	27.7	51.7	0	0	0	0
-3.75	0	20	34.8	23.6	54.5	0	0	0	0.2
-3.7	0	18.9	33.5	19.8	56.3	0	0	0.1	0.5
-3.65	0	18.1	32.1	16	57.9	0	0.2	0.4	1.2
-3.6	0	17.5	31.1	13.2	58.9	0	0.4	0.8	1.8
-3.55	0	16.3	29.8	10.5	60.2	0	0.7	1.2	2.7
-3.5	0	15.2	28.5	8.4	59.9	0	1	1.9	3.3
-3.45	0	14.5	27.4	6.5	59.2	0	1.7	2.7	4.4
-3.4	0	13.9	26.1	5.3	58.8	0	2.5	2.5	5.2
-3.35	0	13	24.7	4	58.5	0	3.3	4.5	6
-3.3	0	12.2	23.5	3.1	56.8	0	4.4	5.9	6.6
-3.25	0	11.4	22.4	2.3	55	0	5.4	6.7	7.9
-3.2	0	10.8	21.2	2	53.7	3	6	7.1	8.9
-3.15	0	10.1	20	0.1	51.6	6	6.8	7.8	10.5
-3.1	0	9.4	18.8	0	49.2	10	7.7	8.4	12.8
-3.05	0	8.7	17.7	0	46.7	15.4	7.8	8.4	16
-3	0	8.3	17	0	44.7	21.5	7.7	8.4	19.5
-2.9	0	7.6	15.7	0	42.1	27.6	7.1	9	23.6
-2.9	0	6.8	14.6	0	39.5	33.6	7.1	10.2	28.5
-2.85	0	5.9	14.2	0	37	38.9	6.7	12.4	32.6
-2.8	0	5.2	12.9	0	35	43.7	7.5	16.4	36.8
-2.75	0	4.2	12.2	0	32.3	47.6	8.6	20.9	41.1
-2.7	0	3	11.4	0	29.8	50.9	10.5	26.6	45
-2.65	0	2.1	10.6	0	27.6	53.8	14.7	33.4	48.6
-2.6	0	1.3	10	0	25.5	56.2	20.7	40.6	51.5
-2.55	0	0.4	9.1	0	23	58.1	27.7	47.5	54.6
-2.5	0	0	8.1	0	20.9	59.3	34.5	53.6	56.4
-2.45	0	0	7.5	0	19.3	59.2	41.3	58	57.3
-2.4	0	0	6.9	0	17.6	59	47.8	60.8	56.5
-2.35	0	0	6.3	0	16.2	57.4	53.4	61.8	54.8
-2.3	0	0	5.7	0	14.7	54.8	56.3	60.3	51.1
-2.25	0	0	5.1	0	13.5	51.7	57.8	57.1	47.8
-2.2	0	0	4.7	0	12.3	48.5	56.1	51.4	44
-2.15	0	0	4.1	0	11.1	44.8	53.1	45.1	39.9
-2.1	0	0	3	0	10.3	41.1	47.3	38.2	36.3
-2.05	0	0	2.5	0	9.1	37	39.8	32.1	32.3
-2	0	0	2.1	0	8.5	32.5	32.5	25.7	28.9
-1.95	0	0	1.4	0	8.1	27.3	25.9	21.2	24.8
-1.9	0	0	0.5	0	7.4	22.5	20.1	17	21.1

-1.85	0	0	0	0	6.6	17.5	15.2	14.2	17.2
-1.8	0	0	0	0	6	13	11.6	11.7	14.3
-1.75	0	0	0	0	5.8	9.2	8.8	10.4	11.7
-1.7	0	0	0	0	5.3	6.1	7.6	10.2	10
-1.65	0	0	0	0	4.7	3.9	6.8	9.6	8.1
-1.6	0	0	0	0	4.2	2.1	7.1	9.4	6.9
-1.55	0	0	0	0	4.1	8	7	9.1	5.9
-1.5	0	0	0	0	3.8	1.1	7.8	9.2	5
-1.45	0	0	0	0	3.4	0	8	8.4	4.2
-1.4	0	0	0	0	3.2	0	8.2	8.1	3.2
-1.35	0	0	0	0	3	0	8	6.8	2.4
-1.3	0	0	0	0	2.6	0	8.1	5.6	1.9
-1.25	0	0	0	0	2.5	0	7	4.5	1
-1.2	0	0	0	0	2.3	0	6.2	3.8	0.3
-1.15	0	0	0	0	2.3	0	5.5	2.7	0
-1.1	0	0	0	0	1.8	0	4.6	1.8	0
-1.05	0	0	0	0	1.8	0	3.3	1.2	0
-0.1	0	0	0	0	0	0	2.5	0	0

Lampiran 3 :

	Nilai arus diffusi(nA) pada berbagai scan rate				
E(Voltx10)	50 mV/s	40 mV/s	30 mV/s	20 mV/s	10 mV/s
-4	0	0	0	0	0
-3.95	0	0	0	0	0
-3.9	0	0	0	0	0
-3.85	0	0	0	0	0
-3.8	0	0	0	0	0
-3.75	0	0	0	0	0
-3.7	0	0	0	0	0
-3.65	0	0	0	0	0
-3.6	0	0	0	0	0
-3.55	0	0	0.4	0	0
-3.5	0	0.6	0	0.2	0
-3.45	0.3	1.1	1.6	0.5	0
-3.4	0.4	1.6	1.9	0.7	0.4
-3.35	0.8	2.3	2.1	1.4	0.8
-3.3	1.7	3.5	4	2	0.9
-3.25	2.3	4.3	4.9	2.6	1.2
-3.2	3.2	5.9	5.2	3.6	2.1
-3.15	4	6.9	6.9	4.9	3.1
-3.1	5.2	6.6	6.7	6.2	4
-3.05	6	7.4	7	6.4	4.8
-3	6.2	7.5	7.2	7.4	6
-2.9	6.7	6.6	6.5	7	7.2
-2.9	7	6.5	7.2	7.4	7.5
-2.85	6.7	7.7	7.8	7	7.8
-2.8	7	9.5	10.8	7.8	7.9
-2.75	7.9	13.2	14.9	10.4	7.8
-2.7	9.5	18.6	19.2	13.3	8.7
-2.65	12.4	24.2	26.4	18.2	10.4
-2.6	17.1	32.1	35.6	25.1	13.4
-2.55	23.4	38.9	40.4	33.4	18.4
-2.5	30.1	36.8	47.5	41.4	23.6
-2.45	37.5	51.5	54.1	47.3	30.6
-2.4	44.2	54.2	54.7	53.2	38
-2.35	50.1	55	54.9	55.4	44.5
-2.3	52.6	52.3	54.5	56.6	50.5
-2.25	52.3	47.1	47.8	54.8	54.9
-2.2	51.8	40.9	41.2	50	56.9

-2.15	47.7	34.3	35.4	44.2	56.6
-2.1	42.2	27.5	26.8	37.6	54.2
-2.05	36.2	20.6	20.9	30.3	49
-2	29.8	15.4	16.2	23.9	43.2
-1.95	23.4	12.2	12.3	19.2	36.2
-1.9	18.2	9.6	9.5	14.7	29.6
-1.85	14.4	8.7	8.6	11.8	23.7
-1.8	11.5	8	8.1	0.9	19
-1.75	9.5	8.1	7.8	0.9	14.9
-1.7	8.4	8.1	7.4	0.9	12.1
-1.65	8	8.3	8.8	0.8	10.7
-1.6	7.5	8.5	8.1	0.8	9.5
-1.55	7.2	7.8	6.6	0.8	8.8
-1.5	7.3	7.1	6.9	0.8	9
-1.45	6.7	6.3	5.4	0.7	8.4
-1.4	6	4.6	3.4	0.6	8
-1.35	5.4	3.7	0.3	0.4	7.6
-1.3	4.5	2.6	0.2	0.3	6.4
-1.25	3	1.7	0.5	0.2	6.2
-1.2	2.3	1.1	0.9	1	5.3
-1.15	1.5	0	0	1	3.7
-1.1	1	0.1	0	0.7	3.1
-1.05	0	0	0	0.2	2.3
-0.1	0	0	0	0.1	1.3

Lampiran 4 : Nilai arus diffuse pada berbagai pengukuran konsentrasi larutan Lantanum

	Nilai arus diffusi pada berbagai konsentrasi						
E(Voltx10)	1.10-12	5.10-12	7.10-12	1.10-11	3.10-11	5.10-11	7.10-11
-4	1.3	0	0	0	0	0	0
-3.95	1.1	0	0	0	0	0	0
-3.9	1.3	0	0	0	0	0	0
-3.85	1	0	0	0	0	0	0
-3.8	6.2	0	0	0	0	0	0
-3.75	7.4	0	0	0	0	0	0
-3.7	0.8	0	0	0	0	0	0
-3.65	0.6	0.2	0	0.4	0	0	0.2
-3.6	0.5	0.3	0	0.9	0	0	0.4
-3.55	0.5	1.2	0	1.5	0	0	0.7
-3.5	0.7	1.8	0	2	0	0	1
-3.45	0.7	2.2	0	3.6	0	0.2	1.7
-3.4	0.7	3.1	0	4.7	0	0.6	2.5
-3.35	0.7	4.5	0	5.3	0	0.9	3.3
-3.3	0.9	5.2	0	6.4	0	0.2	4.4
-3.25	0.9	5.4	0	6.3	0	2.4	5.4
-3.2	0.9	6.3	0	6.3	0	3.1	6
-3.15	2.26	6.4	0	6.4	0	4.1	6.8
-3.1	3.53	5.8	1.46	6	0	5.2	7.7
-3.05	5.53	5.5	1.82	6.2	0	5.8	7.8
-3	7.1	5.3	2.7	7.3	0	6.1	7.7
-2.9	9.6	4.5	4	10.3	0	6.4	7.1
-2.9	10.5	3.6	4.7	13.4	0	6.7	7.1
-2.85	12.6	3.8	5.1	17.6	0.6	6.5	6.7
-2.8	14.4	5.1	6.1	21.8	7.2	6.6	7.5
-2.75	16.5	7.9	6.4	26.7	8.3	6.9	8.6
-2.7	17.7	11	6	31.8	10	8.3	10.5
-2.65	19.6	15.3	6.4	36.8	13.6	10.8	14.7
-2.6	20.8	19.4	6.2	39.1	18.6	14.7	20.7
-2.55	22.2	24.2	8.6	39	24.1	20.1	27.7
-2.5	24	27.5	11.9	40	30.3	25.9	34.5
-2.45	25.3	29.9	14.7	37.9	35.1	33.1	41.3
-2.4	25	31.5	18.3	33.8	39.3	39.6	47.8
-2.35	26.4	33.4	21.9	28.8	41.7	46	53.4
-2.3	26.3	33.6	25.1	23.6	43.9	49.6	56.3
-2.25	26.5	33.5	29.6	18.7	45.5	52.1	57.8
-2.2	26.1	32.4	33.3	14.7	45.6	51.5	56.1

-2.15	25.4	31.4	35.4	10.6	44.8	49.1	53.1
-2.1	23.9	29.5	36.2	8.2	43.3	44.8	47.3
-2.05	22.5	26.7	36.4	6	41.1	40	39.8
-2	20.7	21.9	34.9	5.9	37.8	34.3	32.5
-1.95	19.4	17.4	32.2	0.6	33.1	28	25.9
-1.9	17.6	13.4	28.4	0.6	27	22.1	20.1
-1.85	16.2	9	25.1	0.7	21.3	17.5	15.2
-1.8	14.4	6	20.3	6	15.8	13.4	11.6
-1.75	12.8	4	16.6	5.6	10.9	11	8.8
-1.7	11.5	4	13.7	4.9	9.3	9.1	7.6
-1.65	10.2	4	10.7	3.7	8.2	8.1	6.8
-1.6	8.5	5	8.1	2.9	6.9	7.6	7.1
-1.55	7.1	5	6.4	2	5.3	7.3	7
-1.5	5.5	6	6.8	1.3	4.1	7.5	7.8
-1.45	4.4	5.3	7	0.7	2.6	7.1	8
-1.4	3.4	5.5	7.4	0	1.6	7	8.2
-1.35	2.1	5.3	7	0	0	6.6	8
-1.3	1.3	4.7	6.3	0	0.2	6	8.1
-1.25	0.1	4.2	5.4	0	0	4.6	7
-1.2	0.8	3.8	4.9	0	0	3.8	6.2
-1.15	0.9	0.3	3.7	0	0	2.9	5.5
-1.1	0.9	2.1	2.5	0	0	2.2	4.6
-1.05	0.6	1.4	0.2	0	0	1.3	3.3
-0.1	0.7	0.9	0.9	0	0	0	2.5

Lampiran 5 : Data arus diffuse fungsion potensial untuk berbagai usia elektroda

	Nilai arus pada berbagai usia elektroda		
E(Vx10)	Minggu 1	Minggu 4	Minggu 7
-5.5	0.1	0	0
-5.45	0.2	0	0
-5.4	0.4	0	0
-5.35	0.5	0	0
-5.3	0	0	0
-5.25	0	0	0
-5.2	1.3	0	0
-5.15	1.6	0	0
-5.1	1.6	0	0
-5.05	1.8	0	0
-5	2.2	0	0
-4.95	2.3	0.2	0
-4.9	2.3	0.5	0
-4.85	2.5	0.6	0
-4.8	2.6	0.8	0
-4.75	2.8	1.4	0
-4.7	2.7	1.7	0
-4.65	3	1.8	0
-4.6	3	2.2	0
-4.55	2.7	2.3	0
-4.5	2.9	2.9	0
-4.45	2.5	2.8	0
-4.4	1.9	2.2	0
-4.35	1.7	2.3	0
-4.3	1.8	2.5	0
-4.25	1.7	3	0
-4.2	1.3	3.2	0
-4.15	0.9	3.2	0
-4.1	1	3.3	0.3
-4.05	0.9	3.2	0.6
-4	1	3.5	1.1
-3.95	1.4	3.3	1.5
-3.9	1	3	2.2
-3.85	1.2	3	2.4
-3.8	0.9	3	2.9
-3.75	1.1	2.5	3.3
-3.7	1	2	3.9

-3.65	1.2	2.1	3.8
-3.6	0	1.7	4.4
-3.55	1.1	1.5	4.2
-3.5	0	0.6	4.5
-3.45	1.1	1.4	4.3
-3.4	0.8	1.3	4.9
-3.35	1.8	1.3	5.5
-3.3	2.5	2	6.8
-3.25	4.2	3.4	8.2
-3.2	5.6	4.5	10.2
-3.15	7.3	5.2	11.4
-3.1	8.5	6.4	13.8
-3.05	10.4	7.8	16.9
-3	11.9	9	19.6
-2.9	13.4	10.4	22.3
-2.9	14.6	11.7	24.4
-2.85	16.3	12.8	26.3
-2.8	17.6	13.7	28.4
-2.75	19.6	15.4	28.8
-2.7	20.9	16.5	29.7
-2.65	24.2	18.1	31
-2.6	26	19.2	31.4
-2.55	27.1	20.7	31.5
-2.5	27.5	22	31.9
-2.45	27.5	23.7	31.7
-2.4	27.3	26.3	31.2
-2.35	27.4	27.2	30.6
-2.3	26.9	27.2	29.8
-2.25	24.9	27.6	28.6
-2.2	22.6	27.5	27.2
-2.15	21.1	27.1	25.4
-2.1	19.7	24.9	23.5
-2.05	18.3	24	21.7
-2	16.7	22.6	19.8
-1.95	15.1	21.4	17.5
-1.9	13.6	19.7	15.7
-1.85	12.3	18.4	13.6
-1.8	11	16.6	11.7
-1.75	9.9	15.2	9.9
-1.7	8.6	13.7	8.5
-1.65	7.2	13	7.3

-1.6	5.7	12.1	6.6
-1.55	4.3	10.6	6
-1.5	3.1	9.3	5.2
-1.45	1.9	7.7	4.9
-1.4	0.9	7.1	4.9
-1.35	0.5	6.5	4.7
-1.3	0.3	4.9	4.3
-1.25	0.2	4.1	4.5
-1.2	0	2.8	4.4
-1.15	0.3	2	4.1
-1.1	0.3	1.8	3.9
-1.05	0.6	2	4.7
-0.1	0.5	2.6	1.5

Lampiran 6: Personalia Penelitian

SUSUNAN ORGANISASI TIM PENELITI DAN PEMBAGIAN TUGAS

NO.	NAMA DAN GELAR AKADEMIK	INSTANSI ASAL	BIDANG KEAHLIAN	ALOKASI WAKTU (Jam/Minggu)	Uraian Tugas
1.	Dr. Suyanta NIDN: 0008056607	FMIPA	Elektrokimia analisis	12	Penyiapan elektroda dan karakterisasi secara voltametri
2.	Sunarto, Msi NIDN:0008066107	FMIPA	Kim.Analisis	10	Analisis unsur lanthanum dengan cara lain untuk perbandingan
3.	Rr. Lis Permana Sari, Msi NIDN:0020106803	FMIPA	Kimia Anorganik	10	Penyiapan sampel dan kerjasama dengan instansi lain dalam pengadaan sampel dan eksplorasinya

Preparation and Characterization Lanthanum(III)-MBTH Carbon Paste Working Electrode by Differential Stripping Voltammetry

Suyanta*), Sunarto*), Lis Permana Sari*), and Illyas M Isa**)

*) *Department of Chemistry Education, Faculty Mathematic and Natural Science, Yogyakarta State University, Indonesia*

**) *Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, Sultan Idris Education University, Malaysia*

Abstract:

Ultra trace determination of lanthanum(III) has been studied by preparation and characterization MHBT carbon paste working electrode by differential stripping voltammetry. The electrode was prepared by the mixture of 3-methyl-2-hydrazinobenzothiazole (MHBT), carbon powder and paraffin block. The mixture are melted and posted in a teflon tube that has 0.4 cm of diameter and 5 cm in long. The electrode is connected with copper wire and the surface is polished with paper polish. The surface of electrode are identified by Phenomworld SEM-based imaging and analysis. The voltammetry method consists of two steps. The first step is the formation and adsorptive accumulation of metal ion with chelating agent at the electrode surface. The second step is stripping the complex from the electrode surface into the solution. The stripping step generates current which is recorded as voltammogram. Characterization of working electrode is by differential stripping voltammetry technics. The characterization is done with the EDAQ-Voltammeter. The good condition for lanthanum analysis by differential stripping voltammetry was at 0,43 volt potential deposition (scan potential -1000 mV to 1000 mV), 50 nA of current, and scan rate: 50 mV/s. The electrode can response lanthanum ion that has concentration between 10^{-7} to 10^{-10} M. The linierity of this method is very good with correlation coefficient attaining 0.98. The limit detection obtained was 5.0×10^{-10} M.

Key words: lanthanum(III), MBTH, differential adsorptive stripping voltammetry, carbon paste electrode.

Corresponding author: Suyanta, E-mail: (1) ytakimiauny@yahoo.com.au
(2) suyanta@uny.ac.id

1. Introduction

Rare earth elements are known as important inorganic compounds, because of their properties, especially their strong magnetic property. One of the important elements is lanthanum[1]. To analyze the lanthanum required analysis methods that have low limit of detection, high sensitivity and selectivity. Generally, determination of lanthanum using techniques of atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-mass spectrophotometer (ICP-MS) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer (ICP-AES)[2]. AAS techniques lack the ability to have a very high limit of detection so can not be used on samples of very small concentration. While ICP-MS and ICP-AES required a huge investment and high operational costs.

Ion selective electrode (ISE) in potentiometry is one method of analysis that is simpler and inexpensive but can used as a good method. Ion selective electrodes with neutral carriers were developed for some elements especially for alkali, earth alkali and transition elements. They are successful methods for analysis. For rare earth elements, a very little work on the system have been done by some researcher. Only a few reports are found in the literature on the preparation of ore rare earth ion selective electrodes [3]. My team was try to prepare an ion selective electrode for rare earth elements, especially for lanthanum. But the result is low sensitivity (in order of ppm).

Development of electroanalysis for the determination of the metal with low concentration was obtained by adsorptive stripping voltammetry method (AdSV)[3]. This method has also been conducted to determine the lanthanum. AdSV method can detect the metal in the level picomolar (pM), so it is very useful for the determination of metal with a very low concentration in the sample environment, industry, and analysis of clinical samples. Lanthanum has a very low reduction potential (-2.52V) so it is difficult to be reduced. Therefore, lanthanum can not be determined using voltammetry directly. In this research, determination of lanthanum with adsorptive stripping voltammetry using ligand as complexing agent. Choudury [4]and Ganjali [5] was learn about complexation MBTH compound with lanthanum and the apply to potentiometry analysis.

The 4-metil-hidrazino benzotiasol (MHBT) compound as a organic ligand that have S and N atom donor. This compound have molecular structure below [6-7].

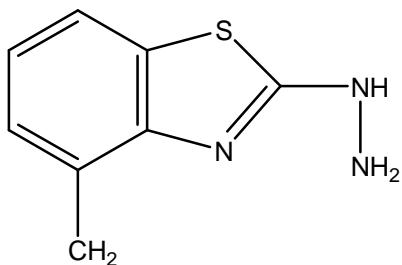


Figure 1: MHBT molecular structure

MHBT dapat membentuk kompleks dengan ion lantanum dan beberapa ion logam lain. Besarnya yang nilainya dapat dilihat pada tabel 3.

Table 3: Complexes constant value of some metals ion with MHBT in acetonitrile solvent

No	Ion	Log K_f	No	Ion	Log K_f
1	La^{3+}	$5,85 \pm 0,20$	7	Yb^{3+}	$2,73 \pm 0,05$
2	Ce^{3+}	$2,95 \pm 0,12$	8	Cu^{2+}	$2,61 \pm 0,04$
3	Sm^{3+}	$2,59 \pm 0,07$	9	Co^{2+}	$2,43 \pm 0,05$
4	Eu^{3+}	$2,57 \pm 0,03$	10	Mg^{2+}	$2,50 \pm 0,06$
5	Gd^{3+}	$2,93 \pm 0,06$	11	Be^{2+}	$2,50 \pm 0,08$
6	Dy^{3+}	$2,81 \pm 0,04$			

The value of K_f from complexes lanthanum-MHBT is $5,85 \pm 0,20$. The value is big relatively than other ions. The value indicate that MHBT compound can make stable complexes molecule with lanthanum. So the phenomena can be use as basic of sensors models in electrochemistry of voltammetry. Beside the MHBT, there are another compound as derivate of MHBT that we call MBTH (methyl benzothiazole hydrochloride).

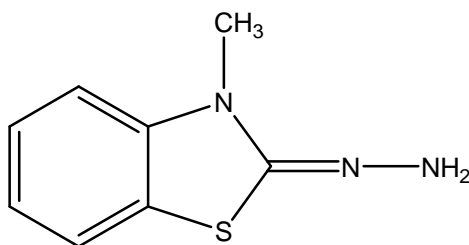


Figure 2: MBTH molecular structure

The structure of MHBT and MBTH is relative same, so the function as ligand will be same. For the reason, we will use the MBTH as active membrane in carbon active membrane for absorptive voltammetry. Coudury [7] and Muji Harsini, et all [8] was prepare carbon coated electrode with alizarin as active membrane can be sensor for lanthanum in picomolar (pM) order. Election of carbon paste electrode as working electrode because it is easily to be prepared, can adsorb organic compound, inert and therefore not easily to be oxidized and reduced. Thus, this method is expected to increase the sensitivity of analysis. Parameters which were learned include the accumulation potential, the accumulation time, solution pH, precision, limit of detection, linearity, sensitivity, and recovery.

2. Materials and Method

2.1 Chemicals and Materials

The chemicals used in this research were graphite powder, solid paraffin, lanthanum chloride heptahydrate ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 4-metil-hidrazino benzotiasol (MHBT), potassium chloride, nitric acid, and potassium nitrate. While the water used in this research is ultra high pure water.

2.2 Equipments

The instrument used in the research were voltammeter EDAQ Potentiostat equipped three electrode, the carbon paste working electrode, a reference electrode of Ag/AgCl, and platinum as auxiliary electrode, the sample container/ electrochemical cells, magnetic mixer, and equipment used in the analytical chemistry laboratory. Surface electrode test is used PHENOM-Dekstop Scanning Electron Microscope (SEM).

2.3 Procedure

Preparation of Carbon Paste Electrode

The mixture of MBTH, graphite powder and solid paraffin (2 : 4 : 4 by weight) was prepared in a watch glass with heating using hotplate and mixing until a homogeneous paste was obtained. In warm condition, the mixture included in the teflon tube (4 mm) with pressing. The electrode is connected with copper wire and the surface is polished with paper polish.

Characterization of Carbon Paste Electrode

Characterization of lanthanum carbon paste electrode are done by two step. Step I is characterization surface electrode by SEM test. The test is done by PHENOM-Dekstop Scanning Electron Microscope (SEM). Step II is characterization by EDAQ-VOLTAMMETRY. The technique type for characterization is by differential adsorption voltammetry. The characterization is used as base of analysis of lanthanum (III) with voltammetry system.

3. Results and Discussion

3.1 Preparation of Lanthanum Carbon Paste Electrode

We have two kind of electrode that are teflon tube and micro pipet tube. The shape of the electrode are in figure 3. The electrode is used as working electrode in voltammetry.

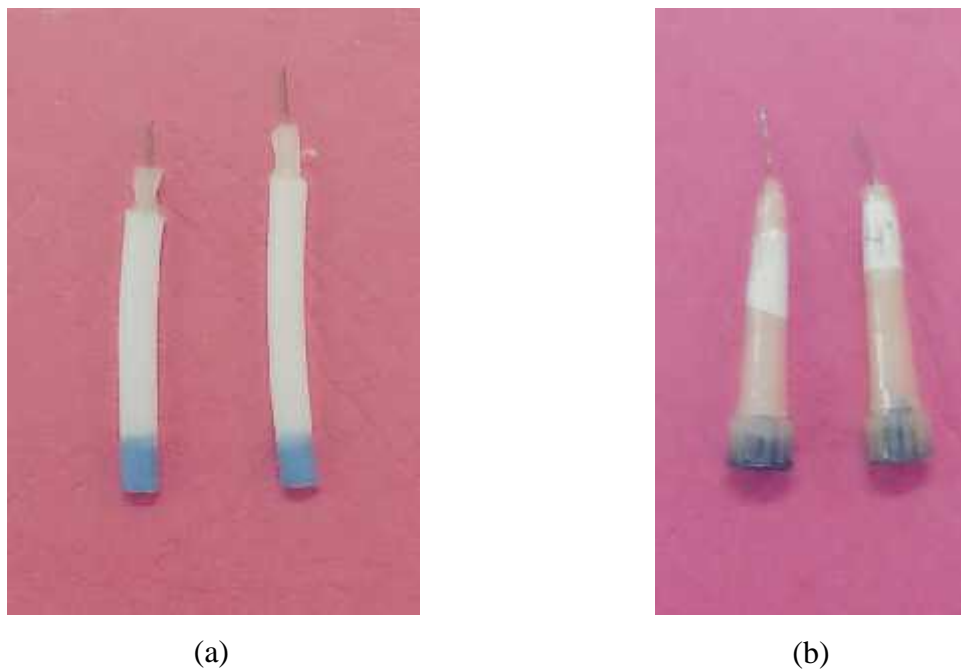


Fig. 3 Show the shape of electrode.

3.2. Characterization by PENOM-SEM

The characterization is used to look the surface of the electrode. With the Photo-SEM the surface can look in the figure 4. From the figure, the instrument can indicate 3 part lanthanum, as in number 1, 2 and 3 in + code.

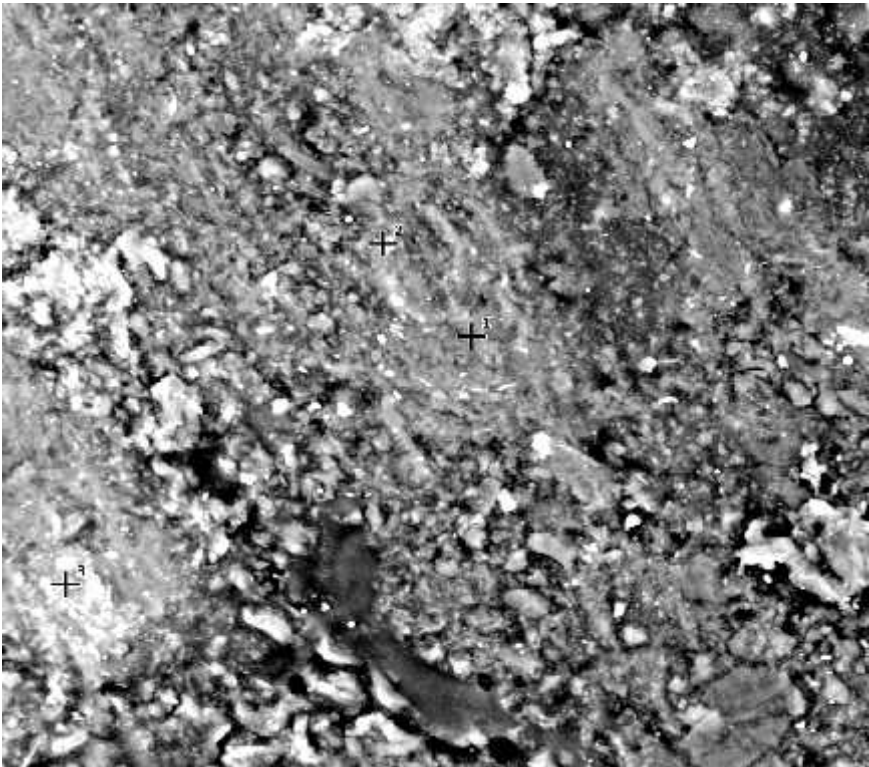


Figure 4 : Shape of surface electrode in SEM

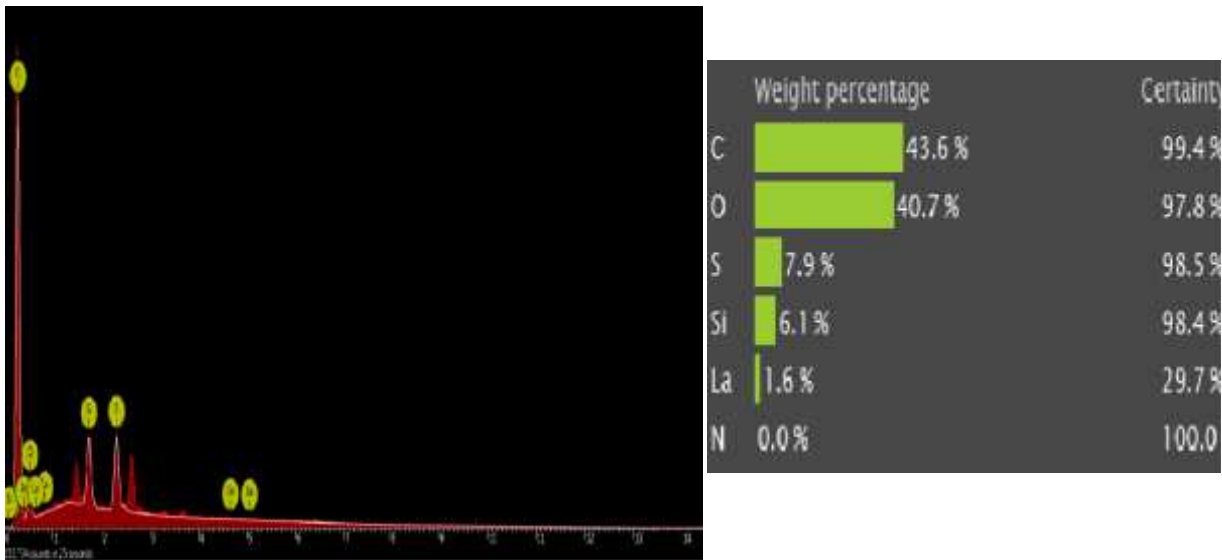


Figure 5; Result from identification of compound in electrode

From the figure 5 and then analysis by mathematics calculation from PNENOM-SEM progame, we result the composition compound that tabulated in figure 6(b). From the analysis indicate that lanthanum is contain 1.6 % in matrix membrane electrode. So we conclude that lanthanum is absorbed in surface area of electrode.

3.3 Characterization by EDAQ-Voltametry

For analysis, we must be find a good condition. Lanthanum carbon paste electrode was be characterization by differential stripping voltammetry. We scan potential from -1000 mV to 1000 V. Scan rate is 50 mV/minute and electricity range is 50 nA. The result of scanning potential in lanthanum solution can see in figure 6.

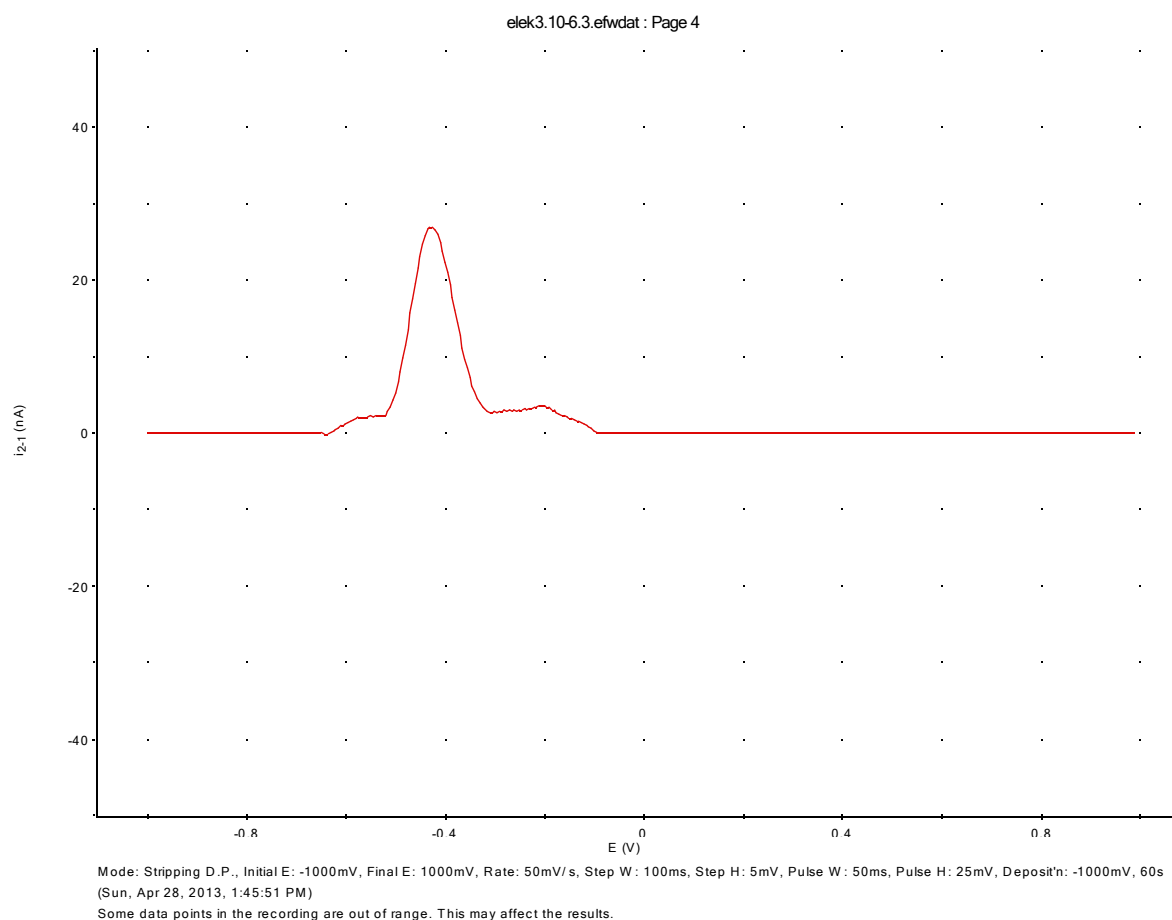


Figure 6. The result or peak current lanthanum carbon paste electrode

From the picture 6 we get a good peak from lanthanum 10^{-6} M, that have characteristic peak at -0,40 mV.

3.2 Parameter Analysis of Lanthanum by Differential Stripping Voltammetry

From characterization with EDAQ-voltammetry by differential stripping voltammetry we used condition to analysis of lanthanum from simulation sample. With some standard solution we measure of current. The data is in the table 2.

No	Concentration of Lanthanum standard solution (M)	Current (nA)
1	10^{-6}	25.21
2	10^{-7}	11.56
3	10^{-8}	9.60
4	10^{-9}	7.32
5	10^{-10}	5.54
6	10^{-11}	4.56

From data in table 2, we calculate the correlation between lanthanum concentration and current by mathematic excel computer programme. The result is mathematic equation $Y = 1.82 \times 10^7 X + 7.26$ and coefficient correlation 0,96. So we assume that the situation is equal with basic concept voltammetry from Ilkovich[3]. In the end, we assume the limit detection is 10^{-11} M.

4. Conclusions

Preparation and characterization lanthanum carbon paste electrode was prepared. The membrane with MBTH active compound can adsorb lanthanum ion to surface electrode, that is indicated on SEM test. Peak current get specific area on potential -0,4 volt. The condition can be used to analysis of lanthanum in simulation sample and get limit detection 10^{-11} M.

References

- [1] F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic Inorganic Chemistry, Second edition, John Wiley and Sons Inc, USA, 1987.
- [2] D.A. Skoog, J.J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., A Harcourt Brace Jovanovich College Publisher, United States of America, 1998.
- [3] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Wiley-VCH, Canada, 2000.
- [4] Choudhury D.A, Ogata T. and Kamato S., (1996), Samarium (III) selective electrodes using neutral bis (thiaalkylxanthato)alkanes, *Analytical Chemistry*, 68, 366-378.
- [5] Ganjali M.R., Rezapour M., Pourjavid M.R., and Haghgoo S., (2004), ppt levels detection of samarium (III) with a coated graphite sensor based on an antibiotic, *Analytical Sciences*, 20, 1007-1011.
- [6] J. Li, S. Liu, X. Mao, P. Gao, Z. Yan, Trace determination of rare earths by adsorption voltammetry at a carbon paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 561 (2004) 137-142.
- [7] Mohammad Reza Ganjali, Mohammad Reza Moghaddam, Morteza Hosseini, Parviz Norouzi, (2011), A Nano-composite Carbon Paste Lanthanum(III) Sensor, *International Journal Electrochemistry Science*, 6, 1981-1990.
- [8] M. Harsini, Handoko Darmokoesomo and Alien Kholifah, (2008), Adsorptive Stripping Voltammetry of Ultra Trace Lanthanum(III) Using an Alizarin S as Complexing Agent and Carbon Paste as Working Electrode, *Journal of Chemistry 10 and Chemical Enggnering*, Volume 4, Number 9, 81-86.